

TARTU ÜLIKOOL

LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Keemia instituut

Füüsikalise keemia õppetool

Rait Kanarbik

**TAHKEOKSIIDSE KÜTUSELEMENDI POORSE  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$   
KATOODI VALMISTAMINE ERINEVA PUHTUSASTMEGA  
LÄHTEMATERJALIST NING SELLEL BASEERUVA  
TÄISELEMENDI ISELOOMUSTAMINE**

Magistritöö (30EAP)

Juhendaja: Enn Lust

Tartu 2017

# **Tahkeoksiidse kütuseelemendi poorse $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ katoodi valmistamine erineva puhtusastmega lähtematerjalist ning sellel baseeruva täiselemendi iseloomustamine**

## **Lühikokkuvõte:**

Erineva keemilise puhtusastmega praseodüümoksiidist sünteesiti  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  katoodid hapniku redutseerimiseks tahkeoksiid kütuseelemendi ühikrakule. Uuriti erineva puhtusastmega  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -st sünteesitud katoodide füüsikalisi parameetreid (poorsus, mikromõrad jne) ning nendest koostatud ühikrakkude elektrokeemilisi karakteristikuid ning lühiajalist stabiilsust. Analüüsiti  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  barjäärkihi paksuse, poorsuse ja defektsuse mõju Sr kationide massiülekanne kiirusele ja ulatusele. Ühikrakke analüüsiti fokusseeritud ioon kiir lennuaja massispektroskoopia (FIB-TOF-SIMS), FIB-SEM ja SEM-EDX meetoditel. Leiti, et tahkeoksiidkütuseelemendi ühikraku katoodi sünteesitemperatuur avaldab olulist mõju Sr ionide massiülekanne ulatusele juba katoodide sünteesi käigus.

**CERCS: T140** **energeetika, T150 Materjalitehnoloogia**

**Märksõnad:** Tahkeoksiid kütuseelement, sekundaarioon massispektroskoopia

## **Preparation of praseodymium strontium cobaltide cathodes for solid oxide fuel cells prepared from praseodymium precursors with different purity**

### **Abstract:**

Applying praseodymium oxide with variable chemical composition/purity,  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  cathode materials have been synthesized for solid oxide fuel cells (SOFC) at temperatures from 900 to 1150°C. Electrochemical and physical characteristics, including surface area and porosity, and chemical composition, time-stability under electrochemical load, have been established and analysed. Focused ion beam time of flight mass spectroscopy (FIB-TOF-SIMS) method has been introduced for the element analysis of SOFC single cells. Influence of the  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  barrier layer thickness, porosity, exposure of microcracks, etc. has been analysed using impedance, SEM-EDX, FIB-SEM and FIB-TOF-SIMS methods. It was found that the cathode synthesis temperature influences remarkably the mass-transfer rate of Sr cations and contamination exposure.

**CERCS: T140** **energy research, T150 Material technology**

**Keywords:** Solid oxide fuel cell, SIMS

## SISUKORD

SISSEJUHATUS.....	2
1. Kirjanduse ülevaade.....	4
1.1. Tahkeoksiid kütuseelement .....	4
1.2. Tomograafia FIB-SEM ja FIB-TOF-SIMS meetoditel .....	5
2. Kasutatud reagensid .....	7
3. Kasutatud aparatuur .....	8
3.1. Elektrokeemilised mõõtmised.....	8
3.2. Füüsikalised mõõtmised .....	8
3.2.1. FIB-SEM-EDS .....	8
3.2.2. FIB-TOF-SIMS .....	9
3.2.3. Osakese suuruse määramine .....	9
3.3. Elektrokeemiline karakteriseerimine.....	9
4. Uuritud ühikrakud.....	11
5. Katoodimaterjali poorsuse optimeerimine .....	16
6. Praseodüümkatoodide võrdlus .....	20
7. Mikroanalüüs.....	25
8. Kokkuvõte .....	34
9. Summary .....	35
10. Kasutatud kirjandus .....	36

## SISSEJUHATUS

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC),  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF), ja  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (PSCO) katoodidel ja  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (GDC) elektrolüüdil baseeruvad tahkeoksiidkütuseelemendid (TOKE) võimaldavad keskkonna säästlikumat keemilise energia konversiooni elektri- ja soojusenergiaks [1]. Kahjuks on TOKE tootmiseks vajalike kõrge puhtusega haruldaste muldmetallide (HMM) ühendite hinnad järjepanu tõusmas ning nende kasutamise TOKEs teeb keeruliseks asjaolu, et mõningad spetsiifilised lisandid nagu kroomi- ja räniühendid halvendavad TOKE omadusi ning vähendavad ajalist kestvust [2,3].

Lisaks TOKE'le kulub suurel hulgal HMM ühendeid ka arvuti, elektroonika, transpordi, energia ja kaitsetööstuse tarbeks. Arvutites, mootorites, generaatorites ning mujal kasutatavad modernsed püsिमagnetid on vajalikud hübriidajamite, tuulegeneraatorite ja muude nn puhaste tehnoloogiate arendamiseks ja neil baseeruvate seadmete tootmiseks. Nikkel metallhüdriid akudel baseeruvate elektrisõidukite La-Ni metall hüdriidi akudes on kasutatud umbes 10 kg lantaani ning väiksemal määral neodüümi, praseodüümi, düsproosiumi ning terbiumi. Neid samu elemente kasutatakse ka elektrimootorite ning generaatorite püsिमagnetite valmistamiseks. Naftakeemia- ja autotööstuses on laialdaselt kasutusel  $\text{CeO}_2$  ja  $\text{ZrO}_2$  põhinevad katalüsaatorid [4].

HMM puhastamiseks kuluv energia (seega hind) on peamiselt seotud HMM üksteisest eraldamisega. TOKE puhul kasutatakse suures valikus erinevaid HMM ühendeid mistõttu võib eeldada, et TOKE tarbeks pole HMM nii põhjalikult üksteisest vaja eraldada ning seeläbi saab TOKE koostisosade tootmiseks kuluvat energiakulu märkimisväärselt vähendada. Küll aga tuleb lähtematerjalist eemaldada räni ning mõningad d-metallide, eriti kroomi ühendid [5]. Sellest tulenevalt oli uurimustöö üheks ülesandeks leida meetodeid HMM lähteühendite puhastamiseks TOKE jaoks sobilikule tasemele, alandades rakkude tootmise ja uuringute hinda [6,7]. Teiseks ülesandeks oli fokuseeritud ioonkiire kahuriga varustatud lennuaja sekundaarioon massispektromeetria (FIB-TOF-SIMS) meetodi juurutamine TÜ keemia insituudis.

Käesoleva töö kitsamateks eesmärkideks oli erineva puhtusastmega lähtematerjalidest valmistatud katoodimaterjali iseloomustamine ning võimalike TOKE mürkide, ehk TOKE jõudlust pärssivate ühendite tuvastamine. Nende eesmärkide täitmisel ilmnesid järgnevad probleemid, ehk lisaeesmärgid, mis tulid täiendavalt lahendada: elektrookeemilisteks mõõtmisteks sobiliku poolelemendi valimine, valmistamine, gaasivoolu süsteemi installatsioon

ning häälestamine, mõõteseadmete automatiseerimine. Lisaks oli vajalik võimalike elementide migratsiooni tuvastamiseks teostada TOKE katserakkudele elementanalüüs, kasutades nii fokusseeritud ioonkiire kahuriga varustatud skaneeriva elektronmikroskoopia / energia hajumise röntgenstruktuuranalüüsi (FIB-SEM-EDX) kui ka FIB-TOF-SIMS meetodeid.

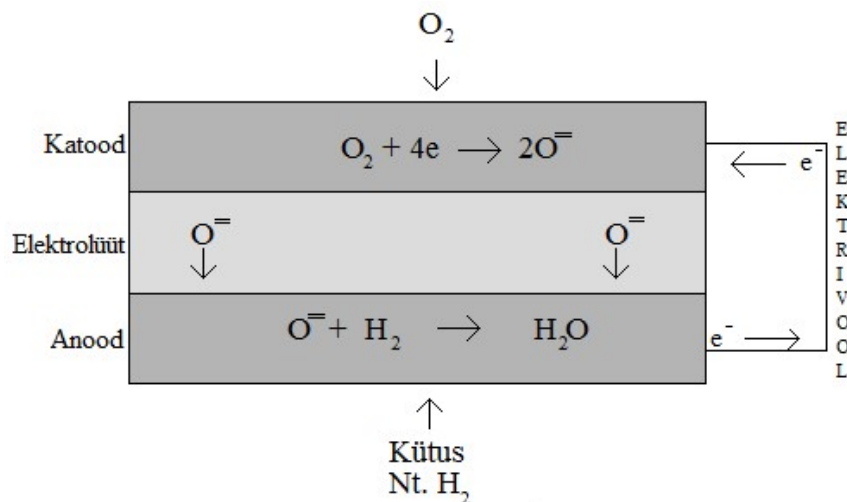
# 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

## 1.1. Tahkeoksiid kütuseelement

Tahkeoksiidkütuseelement (TOKE) on seade, mis muundab keemilise energia elektriliseks energiaks ilma mehhaanilise energia vaheastmeta, mis teeb ta klassikalisest elektrigeneraatorist efektiivsemaks. Kasutades TOKE'l baseeruvaid koostootmisjaamu nii elektri- kui ka soojusenergia tootmiseks on võimalik saavutada efektiivsus kuni 80%. Tahkeoksiidseid materjale on võimalik kasutada ka energiaefektiivsetes tahkeoksiidsetes elektrolüüserites (TOEL) ja sünteesireaktorites [1,8].

Arvestades töö piiratud mahtu ning seda, et tahkeoksiidkütuseelementidest on kirjutatud Tartu Ülikooli keemia instituudi füüsikalise keemia õppetooli bakalaureuse- ja magistritöodes korduvalt juba aastaid, teen siinkohal vaid lühikokkuvõtte. Tahkeoksiidkütuseelementide erinevaid aspekte on hilisemalt käsitlenud oma bakalaureusetöös nt. Sander Murumets (2010), Alar Heinsaar (2013), Ove Korjus (2013), Ragle Raudsepp (2013), Laur Kristjan Salvan (2014), ning magistritöös Rainer Küngas (2008), Mihkel Vestli (2010), Alar Heinsaar (2013), Martin Maide (2015), Ove Korjus (2016) [9–16].

Tahkeoksiidkütuseelement koosneb tahkeoksiidsest ioonjuhtivast (või prootonjuhtivast) elektrolüüdist ning kahest elektroodist, kus katoodil toimub hapniku redutseerumine ning anoodil kütuse oksüdeerumine [1,8,10,11]. Elektrolüüseris on protsesside suunad vastupidised ja vee elektrolüüsil saadakse vesinik ja hapnik.



Joonis 1. TOKE põhimõtteline skeem, Heinsaar 2013 [10].

Ove Korjuse tööst saab täpsema ülevaate prootonjuhtmembraanil baseeruvast TOKEst, elektrolüüserist ja sünteesgaasi reaktorist [12]. Põhimõtteliselt on võimalik kasutada tahkeoksiidkütuseelementi ka elektrolüüseri režiimis, kus juhitakse süsteemi anoodi- või katoodiruumi vastavalt sellele, kas tegemist on ioonjuhtiva või prootonjuhtiva membraaniga, veeauru, mis elektrolüüsitakse. Protsessi käigus eralduvad anoodil hapnik ning katoodil vesinik. Saadud vesinik on kõrge puhtusega, mis sobib väga hästi kütuseelementidega autodele ja keemiatööstuse tooraineks. Samuti on TOEL kasutamise võimalik pulseeriva elektrienergia tootmise (tuule- ja päikeseenergia) salvestamisega stabiliseerida elektrivarustust. Tahkeoksiidsest elektrolüüserist saab põhjalikuma ülevaate Laur Kristjan Salvani bakalaureusetööst, kus ta kirjeldab elektrolüüsi mõjutavatest teguritest ning kirjeldab üleüldiselt tahkeoksiidset kütuseelementi [17]. Salvani töö eesmärk oligi uurida vee, süsihappegaasi ja hapniku osarõhu mõju tahkeoksiid elektrolüüserile.

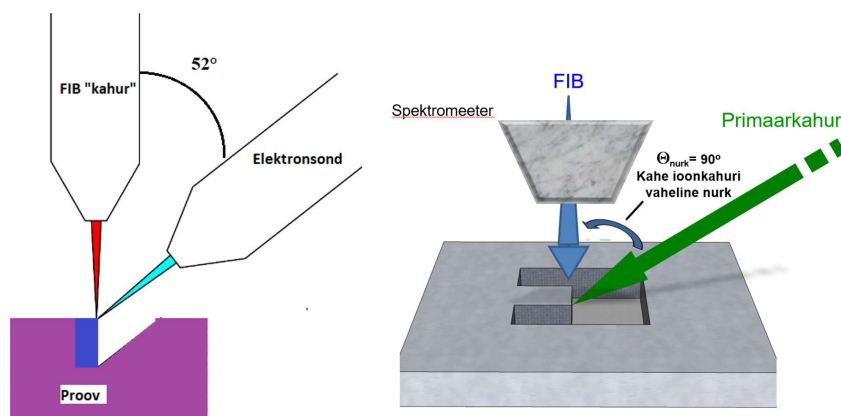
## **1.2. Tomograafia FIB-SEM ja FIB-TOF-SIMS meetoditel**

Fokuseeritud ioonkiir skaneeriv elektronmikroskoop (FIB-SEM) on (nagu nimi ütleb) elektronmikroskoop, mis on varustatud proovi aurustava ioonkiirkahuriga. Seadmega on võimalik erinevate proovide ristlõiget vaadelda ja keemiliselt analüüsida, kaevates eelnevalt ioonkiirega proovi augu.

FIB-SEM tomograafia on suhteliselt levinud meetod pooljuhtide tööstuses mikroskeemide analüüsimisel, mis võimaldab konstrueerida kolmemõõtmelise kujutise analüüsivast seadmest [18]. Lisaks pooljuhttööstusele on FIB-SEM meetodit kasutatud ka materjaliteaduses ning on näidatud paljulubavat rakendust ka TOKE analüüsis, kus on uuritud erinevaid materjale, sealhulgas ka TOKE komponente ja nende piirpindu [19–21]. Kuna reeglina on FIB-SEM seadmes ioonkahur ja elektronsond omavahel 52° nurga all, on võimalik ilma proovi liigutamata korduvalt uuritava objektilt kihte lõigata (viilutada) ning seejärel pildistada. Kui viilutamise teel saadud pilte on piisavas koguses, on võimalik tarkvara abil kihtide pildid rekombineerida, mis annab võimaluse tomograafiaks ehk proovi 3D rekonstrueerimiseks. Üks levinumaid tarkvarasid selleks on vabavaraline avatud lähtekoodiga ImageJ, mistõttu on see kompilleeritud ka praktiliselt igale platvormile. Sealhulgas on olemas ka Mac OS versioon [22]. Lisaks ImageJ tarkvarale on laialt kasutusel FEI (FIB-SEM tootja) tütarettevõtte poolt arendatud tasuline Visage Imaging Amira tarkvarapakett, mis on loodud töötama FEI seadmega kogutud andmetega [23]. Amira tarkvaraga on FEI seadmetega mõõdetud andmete töötlemine

oluliselt lihtsam, kuna failide meta andmed loetakse automaatselt, mis tähendab, et piltide mõõtmed, kihtide paksused on juba defineeritud ning tehakse ka automaatne kaldenurga korrigeerimine. Siinkohal tuleb silmas pidada, et suurte andmemassiivide tõttu on ka suured nõudmised arvutile. 250 1024x768 punktilise pildi töötlemine nõuab üle 16 GB muutmälu.

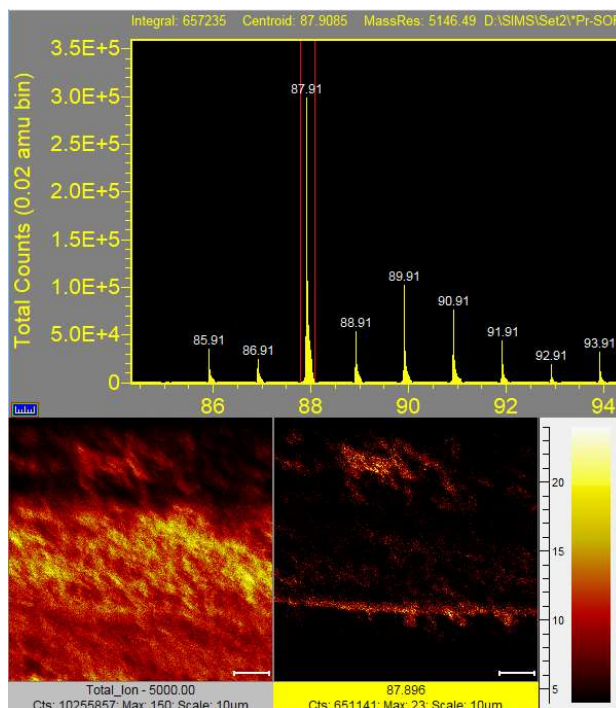
Tänu Amira tarkvara laiaulatuslikule failivormingute toetusele on võimalik tarkvara kasutada ka teiste seadmete mõõdetud andmete analüüsiga. SIMS analüüsi puhul rasterdatakse primaarkiirt proovi pinnal, ning kaardistatakse täpselt, millisest ruumipunktist signaal tuli. Seetõttu on sarnaselt FIB-SEM'ile võimalik tomograafiat teostada ka fokuseeritud ionikiir lennuaja massispektromeetriga (FIB-TOF-SIMS), kus pilt ei joonistu enam sekundaarelektronide signaalist, vaid sekundaarioonidest, millga kaasnevalt sisaldab iga punkt (piksel) massispektrit ehk elementinfot [24]. Kuna SIMS'i puhul on saadud pildil juba kaldenurk korrigeeritud ning pilte on võimalik eksportida levinud BMP failiformaati, on Amira tarkvaraga võimalik töödelda ka SIMS andmeid. Selle meetodiga on võimalik kaardistada proovides elementjaotus ning seeläbi tuvastada ebasoovitavad elementide migratsioonid.



Joonis 2. FIB-SEM seadme põhimõtteline skeem (vasakul) ja FIB-TOF-SIMS põhimõtteline skeem (paremal).

Lennuaja massianalüsaator mõõdab iga primaariooni impulsi järel kogu massispektri ehk on võimeline registreerima kõik sekundaarsed ioonid, mis proovist elektriväljaga eemaldatakse [25], ning seetõttu ei pea seadme operaator mõõtmise ajal teadma, millise elemendi jaotust täpselt teada tahetakse, kuna iga sekundaariooni (massi ja laengu suhte) pildid on võimalik hilisema andmetöötamise käigus luua.





Joonis 3. Soovitud piigi valimine massispektrilt (üleväl), vastava sekundaariooni pilt ehk asukoha kaardistus (all).

## 2. KASUTATUD REAGENDID

PSCO katoodimaterjalide sünteesimiseks kasutati AS Silmetist saadud praseodüümoksiidi (99% puhtusega), AS Silmeti praseodüümoksiidist valmistatud ning eelnevalt vedelik-vedelik ekstraheerimise teel puhastatud [7] praseodüümnitraati, puhast praseodüümnitraat heksahüdraati (Sigma-Aldrich 99.999%), koobaltnitraati (Sigma-Aldrich 99.999%) ja strontsiumnitraati (Sigma-Aldrich 99.999%).

Anoodi valmistamiseks kasutati  $Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{2-\delta}$  ja  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$  pulbreid (Fuel Cell Materials), nikkeloksiidi (Sigma- Aldrich 99.999) ja Ni-  $Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{2-\delta}$  siiditrüki pastat (ESL).

Elektrolüüdi valmistamiseks kasutati  $Sc_{0.15}Zr_{0.85}O_{2-\delta}$ ,  $Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{2-\delta}$  ja  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$  siiditrüki meetodil kasutatavaid pastasid (ESL).

### **3. KASUTATUD APARATUUR**

#### **3.1. Elektrokeemilised mõõtmised**

Elektrokeemilisteks mõõtmisteks kasutati Solartron Analytical'i poolt toodetud potentiostat/galvanostat seadet 1287A, mis oli ühendatud 1260 impedantsanalüsaatoriga, mida juhiti Scribner Associates poolt loodud Corrware ning Zplot tarkvaraga. Antud süsteem võimaldab mõõta ühikraku potentsiaali täpsusega 0,2% (lugemist)  $\pm$  200  $\mu$ V ja voolutugevust täpsusega 0,2% (lugemist)  $\pm$  0,1% (skaalast). Impedantsanalüsaator võimaldab mõõta kütuseelemendi impedantsi faasinurka täpsusega 0,2% (lugemist)  $\pm$  0,1°.

Mõõtmistes kasutati Norwegian Electro Ceramics AS poolt toodetud kõrgtemperatuurset alumiiniumoksiidist proovihoidjat, mille temperatuuritaluvus on kuni 1200°C ning mis võimaldab tahke prooviga luua elektrilise kontakti vedrusurvekontakti abil. Proovihoidja oli paigaldatud Carbolite'i vertikaalsesse toruahju, mille reguleeritav temperatuurivahemik on toatemperatuurist kuni 1200°C-ni. Ahju temperatuuri seadistati Eurotherm 3216 programmaatoriga, mis võimaldab luua 8 segmendilist temperatuuriprogrammi. Kütuseelemendi töögaase reguleeriti Bronkhorst gaasi massivoolu kontrolleritega EL-FLOW, mis võimaldavad reguleerida reaktsioonis osalevate gaaside voolukiirusi vahemikus 0-100 ml/min (sammuga 0,5ml/min) ning inertgaaside voolukiirusi vahemikus 0-250ml/min sammuga 1,5ml/min.

#### **3.2. Füüsikalised mõõtmised**

##### **3.2.1. FIB-SEM-EDS**

FIB-SEM ja SEM-EDS analüüsid teostati TÜ füüsika instituudis FEI toodetud kõrglahutusega skanneeriv Schottky elektronallikaga Helios Nanolab elektronmikroskoobiga, mis on varustatud 50 mm<sup>2</sup> detektoriga EDS analüsaatoriga (Oxford Instruments). Lisaks on seadmel galliumi vedelmetall ioonallikaga fokuseeritud ioonkiir kahur, millega on võimalik erinevaid proove aurustamise teel lõigata ja viilutada.

Lisaks eelolevale teostati SEM-EDS analüüse ka TÜ ökoloogia ja maateaduste instituudi halduses oleva madalvaakum elektronmikroskoobiga Zeiss EVO, mis on varustatud klassikalise volframtraadist elektronallikaga ning 80 mm<sup>2</sup> EDS detektoriga (Oxford Instruments). Tänu suuremale detektorile ja sondivoolule on analüüsi teostamise aeg märgatavalt lühem.

### 3.2.2. FIB-TOF-SIMS

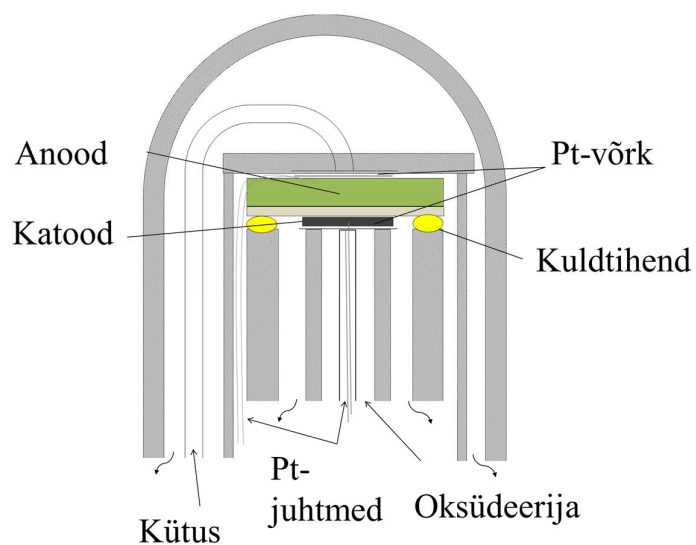
Elementkoostise kaardistamine teostati lisaks EDS süsteemile keemia instituudi halduses olevat Ulvac-Phi poolt toodetud fokuseeritud ioonkiire kahuriga varustatud lennuaja sekundaarioon massispektromeeteriga (FIB-TOF-SIMS) nanoTOF II. Seade on varustatud kahe vedelmetall fokuseeritud ioonkiir kahuriga, millest ühte kasutatakse SIMS'i primaarioonide allikana ning teist proovi lõikamiseks ja viilutamiseks. Seadme analüüsipunkti diameeter on massilahutuse  $\frac{m}{\Delta m} = 1000$  korral  $<70$  nm ning massilahutuse  $\frac{m}{\Delta m} = 10\,000$  korral  $<300$  nm. Seade võimaldab proovi lõigata ja viilutada ning seeläbi koguda andmeid materjali 3D struktuuri ja koostise rekonstruktsiooni tegemiseks. Seadme sügavustundlikus on kõigest paar aatomkihti, mis annab olulist infot just pindprotsesside toimumise kohta tahkistes..

### 3.2.3. Osakese suuruse määramine

Katoodipulbri optimeerimise tarbeks kasutati valguse tagasihajumise põhimõttel töötavat osakese suuruse mõõtjat Microtrac Bluwave, mis on võimeline mõõtma lahuses osakesi suurusvahemikus 10-3000  $\mu\text{m}$ .

## 3.3. Elektrokeemiline karakteriseerimine

Elektrokeemiliseks karakteriseerimiseks kasutati potentsiostaatilisest, potentsiodünaamilisest ning impedantspektroskoopia (EIS) meetodit, mis teostati proovi temperatuurivahemikus 600 kuni 800°C. Temperatuuri kontrolliti Carbolite toruahju ning Eurotherm 3216 termokontrolleriga. Enne elektrokeemilisi mõõtmisi registreeriti katserakkudel skaneeriva elektronmikroskoobiga sekundaarelektroni pildid (FEI Helios, Zeiss EVO, SEC Mini-SEM SNE-3000), millega hinnati raku füüsilist korrasolekut ehk mõrade ning muude defektide puudumist. TOKE töögaasideks kasutati anoodiruumis vesinikku (6.0), argooni (5.0), metaani (5.0) ning katoodiruumis hapnikku (5.0) ning lämmastikku (5.0). Gaaside voolukiiruse kontrolliti Bronkhorsti EL-FLOW massivoolukontrolleritega, mida juhiti arvutiga RS-485 (suhtlemine tootja juhtimistarkvaraga) ning RS-232 (automatiseerimiskäskluste edastamine) protokollide abil. Proovihoidjana kasutati plaatinavõrgust surveelektroodidega varustatud kõrgtemperatuurset ProboStat mõõterakku ning elektrokeemilised mõõtmised teostati Solartron 1287 potentsiostaadi ning Solartron 1260 impedantsianalüsaatori süsteemiga.



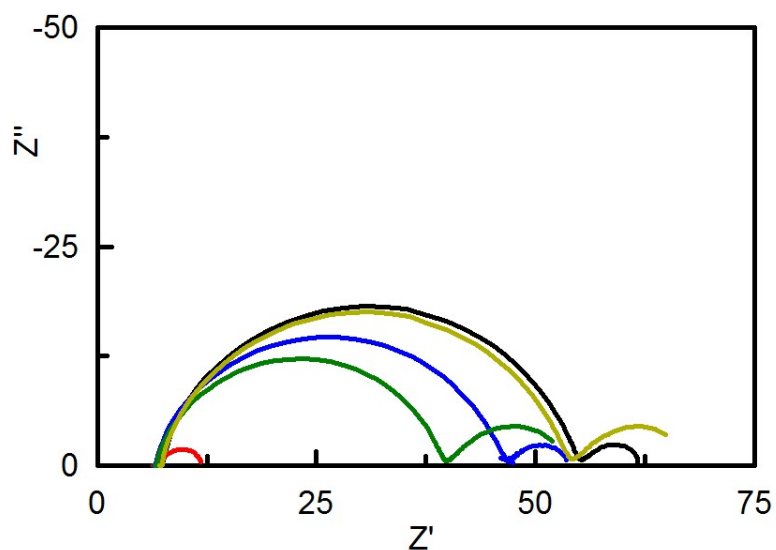
Joonis 4. TOKE elektrokeemiliseks karakteriseerimiseks kasutatud ProboStat mõõterakk.

Elektrokeemilised mõõtmised teostati anoodiruumi kütuse/argooni osarõhkudel: 0.2/0.8, 0.5/0.5, 1/0 ning samades vahemikes varieeriti ka oksüdeerija osarõhkusid katooriruumis. Mõõtetemperatuuri vahemik oli 600-800°C ning temperatuuri muutmisastmeks 50°C. Mõõtmiste kiiremaks iteratsiooniks ühendati kõik mõõtmiseks vajalikud seadmed ühe arvutiga ning loodi mõõteparameetrite varieerimise tarbeks skriptfailid.

#### 4. UURITUD ÜHIKRAKUD

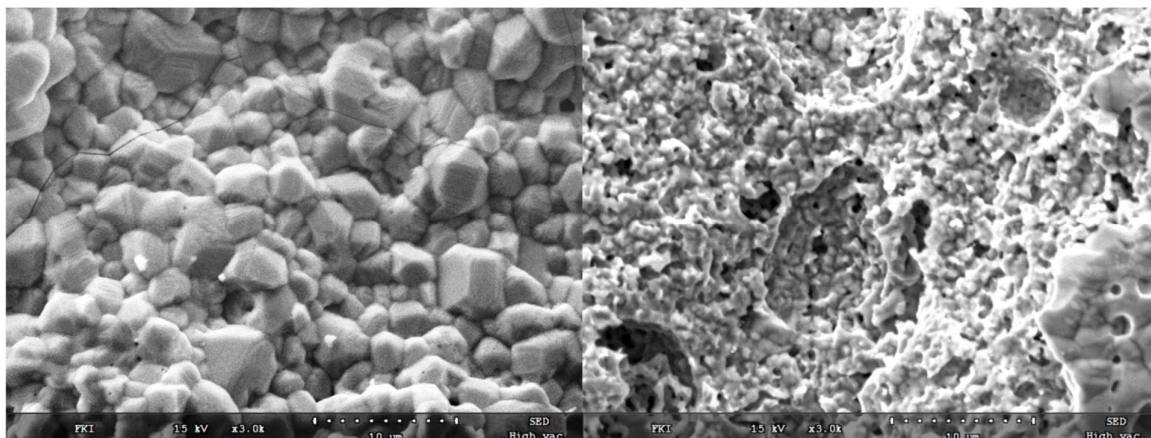
Esialgseks eesmärgiks oli juba eelnevas töös [7] madala (99%) puhtusastmega prasedüümoksiidi täiendav puhastamine, sellest kütuseelemendi  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (PSCO) katoodi sünteesimine ning selle iseloomustamine pulberpressitud ning paagutatud Ni-GDC anoodist, siiditrükitud ScSZ elektrolüüdist ning GDC barjäärast ehk  $\text{Ni-Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta} | \text{Sc}_{0.18}\text{Zr}_{0.82}\text{O}_{2-\delta} | \text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$  poolelement süsteemil. Nimetatud elemendi konstrueerimisel ilmnes lugematul hulgal takistusi. Esialgse plaani kohaselt valmistati pulberpressitud Ni-GDC anoodkandja, valmistades hüdraulilise käsipressi ja 2,5 cm diameetriga pressvormi abil tablett ning seda paagutati alumiiniumoksiidi plaatide vahel temperatuuril 1400°C 5 tundi, kasutades temperatuuri tõusu 2,5°C/min. Substraadipulbrisse tuli anoodigaaside transpordiks vajaliku poorsuse tagamiseks segada 3% massisuhtes süsinikku. Selle tsükli lõpuks jäid terveks mõned üksikud tabletid. Järgmisena tuli paagutatud alusubstraadile siiditrükiga peale kanda Ni-YsZ anoodi aktiivkiht ning paagutada temperatuuril 1400°C 1 tund, kasutades temperatuuritõusu 2,5°C/min. Protseduuri lõpuks olid produktid enamjaolt terved ning nähtavaid deformatsioone ei esinenud. Järgmise etapina tuli peale kanda siiditrüki meetodil ScSZ pasta ning paagutada gaasitihedaks (temperatuuril 1400°C 3 tundi), kasutades temperatuuritõusu 2,5°C/min. Parema gaasitiheduse saavutamiseks tuli ScSZ kihti kanda peale vähemalt 2 korda. Kahjuks tõmbusid selle protsessi käigus proovid kasutult kaussi või purunesid. Kümnete iteratsioonide käigus selgus, et kui esimesi kihte 10-15°C madalamal temperatuuril paagutada, tõmbub ScSZ kiht ning aluskiht võrdsemalt kokku, ning oli tõenäosus, et tsükli lõpuks jääb mõni rakk terveks. Kuna katoodis sisalduv strontsium reageerib tsirkooniumiga, tekitades mittejuhtiva kihi [26], oli vaja lisada siiditrükimeetodil tihe GDC kiht. Kahjuks ei olnud valminud ühikrakud gaasipidavad ning nad olid mehaaniliselt nõrgad ja kippusid proovihoidja vedrusurve all purunema.

Järgnevalt sai proovitud katoodi elektrokeemilist karakteriseerimist kahe- ja kolmeelektroodse poolelemendina ehk  $\text{PSCO} | \text{GDC} | \text{PSCO}$  süsteemina kuhu oli kantud referentselektroodiks plaatina ring. Selle valmistamiseks pulberpressiti 2,5 cm pressvormiga GDC tabletid ning paagutati 1500°C juures 5 tunni vältel. Paagutustemperatuurini jõudmiseks kasutati temperatuuri tõusu 2,5°C/min. Valminud tihedatele elektrolüüditablettidele siiditrükiti mõlemale poole poorne PSCO kiht pindalaga 0,5 cm<sup>2</sup> ning abielektroodi poolele joonistati võrdluselektroodiks pintsliga plaatinatindiga ketas. Kahjuks olid elektrokeemiliste mõõtmiste tulemused väga kehvad, omades kohati üle 60 Ω järjestiktakistust ning eksperimendid ei omanud korratavust.



Joonis 5. PSCO|GDC| PSCO elementide kordusmõõtmiste Nyquisti sõltuvused.

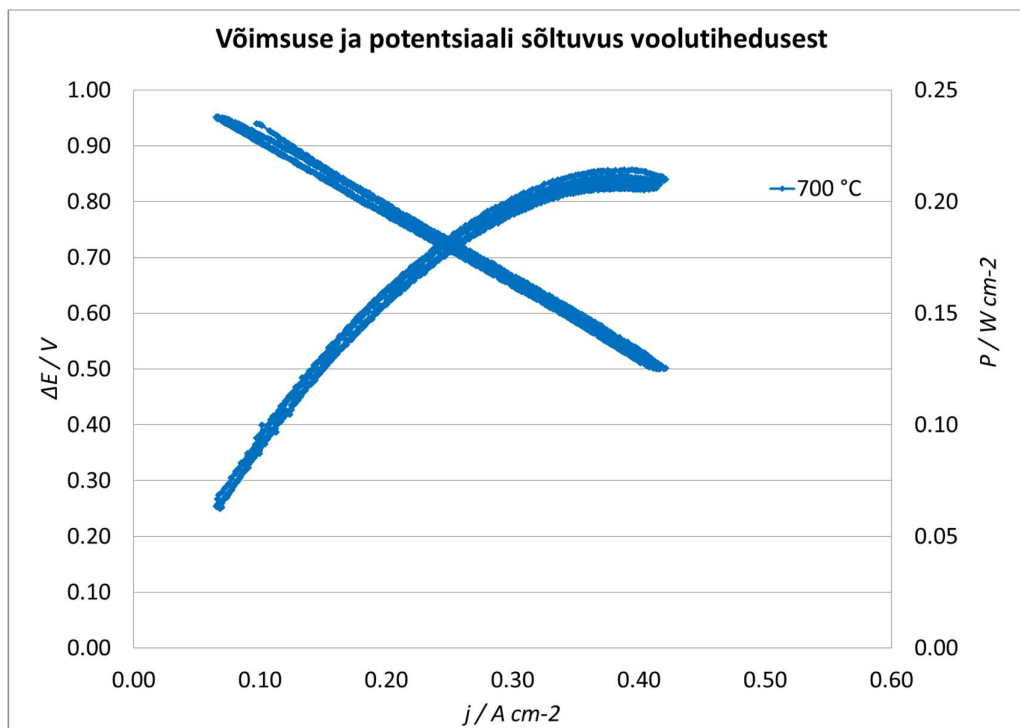
Kuna poolelemendil katoodimaterjali karakteriseerimine ei õnnestunud, asuti uuesti proovima erinevaid täiselemendi võimalusi. Firmast Elgocen õnnestus prooviks saada anoodkandvad Ni-YsZ|YsZ|GDC poolelemendid, millel oleks kõikide eelduste kohaselt saanud teostada katoodimaterjali parameetrite võrdlusi. Kahjuks oli nendel baseeruvate rakkude võimsus mõnikümmend millivatti ruutsentimeetri kohta, mis oli 10 korda väiksem kui oleks võinud eeldada. Edasiselt teostati poolelementidele füüsikaline analüüs, mõõdeti difraktogrammid ning SEM pildid, et tuvastada elementide võimalik koostis ning uurida, miks nad rahuldavalt ei töötanud. XRD analüüside põhjal oli tegemist tõenäoliselt „tape casting“ meetodil valmistatud Ni-  $\text{Y}_{0.03}\text{Zr}_{0.97}\text{O}_{2-\delta}$  | Ni-  $\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{2-\delta}$  |  $\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{2-\delta}$  |  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$  süsteemiga. SEM piltide pealt oli tuvastatav, et anoodipoolne pindkiht on justkui klaasistunud, mistõttu võis madala jõudluse põhjuseks olla kütuse takistatud ligipääs kolme faasi piirpinnale, ehk reaktsioonitsentrisse. Kasutades ionkiirfreesi Leica EM RES102'e „freesiti“ poolelemendi anoodi poolsest pinnalt klaasistunud kiht maha ning seejärel koostati täiselement. Joonis 6 on näha, et ionfreesi abil õnnestus klaasistunud mittepoorne pind eemaldada ning poorne struktuur vabastada, kuid sellega kahjuks võimsusnäitajad ei paranenud.



Joonis 6. Kommertsiaalse tooriku redutseerimata anoodipool enne (vasakul) ja pärast (paremal) ioonkiirega freesimist.

Vahepeal tekkis kahtlus omatehtud anoodkandvate elementide loomisel poorimoodustaja kasutamise sobivuses, mistõttu valmistati mõned elemendid ilma poorimoodustajata. Poorimoodustaja kasutamisel tekkinud poorid ei võimalda siiditrüki meetodil ühtlast elektrolüüdi kihti peale kanda ning seetõttu võisid tekkida kihti poorid ja/või mörad, mistõttu ei olnud tegemist gaasitiheda süsteemiga. Lisaks selgus, et keegi polegi varem Ni-GDC'l anoodkandvaid elemente väga põhjalikult uurinud, kuna selle mehaanilised omadused on võrreldes tsirkonaadi põhiste elementidega ülimalt kehvad. Lisaks vähenes poorimoodustaja kasutamisel mehaaniline tugevus veelgi, mis võis olla vedrukontaktide all murdumise põhjus. Seetõttu otsustati koostada veel mõned Ni-YsZ'l baseeruvad rakud, kuid seekord ilma poorimoodustajata. Saadud elementide võimsuseks mõõdeti kuni  $215 \text{ mW/cm}^2$  temperatuuril  $700^\circ\text{C}$ .

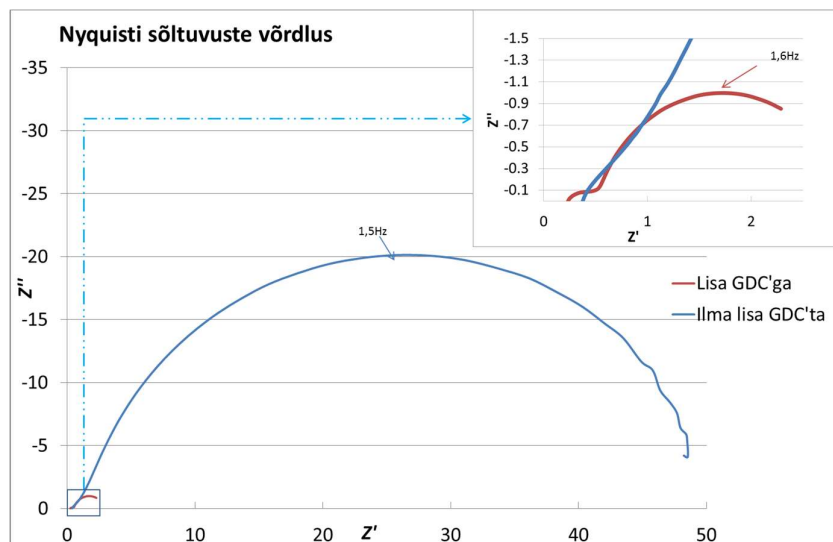
Leiti, et üks võimalus oleks koostada Ni-  $\text{Y}_{0.03}\text{Zr}_{0.97}\text{O}_{2-\delta}$  | Ni-  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$  |  $\text{Sc}_{0.18}\text{Zr}_{0.82}\text{O}_{2-\delta}$  |  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ , poolelement kus mehaanilise tugevuse annaks YSZ, aga anoodiprotsess toimuks peamiselt Ni-  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$  aktiivkihil.



Joonis 7. Ilma poorimoodustajata valmistatud Ni-YsZ kandjal PSCO katoodiga raku jõudluskõverad temperatuuril 700°C.

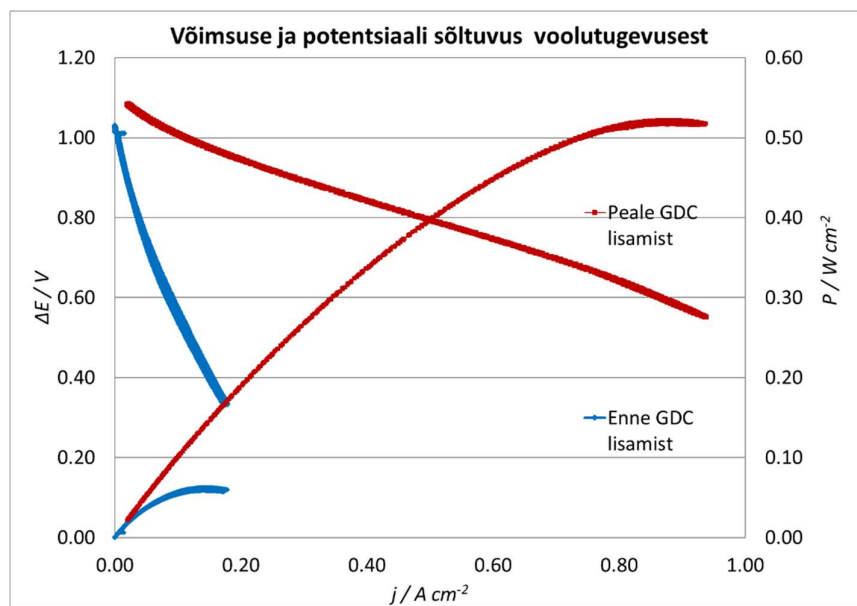
Seepärast otsustati veelkord uurida kommertsiaalset päritolu poolelementi, et ehk on madala võimsuse põhjuseks puudulik GDC barjäärikiht, mistõttu strontsiumi ning tsirkooni kokkupuutel tekkis mittejuhtiv ühend. ESL ElectroScience'i poolt valmistatud kommertsiaalse GDC siiditrüki pasta kanti uuritavale poolelemendile, mida seejärel paagutati temperatuuril 1300°C 3 tundi, kasutades temperatuuri tõusu 2,5°C/min. Viimased 150°C tõsteti kiirusega 5°C/min. Valmistatud poolelementidele siiditrükiti varem laboris valmistatud  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$  pasta, mille järel paagutati tabletti 1100°C juures, temperatuuri tõusuga 2.5K/min. Saadud täiselemendi võimsus oli märkimisväärselt kõrgem, milleks mõõdeti 560 mW/cm<sup>2</sup>. Koostatud süsteemi järjestiktakistuseks mõõdeti 2.7 Ω, mis oli pea 20 korda väiksema väärtusega kui varasemalt ilma GDC lisakihi süsteemil saadud tulemus.





Joonis 8. Avatudahela potentsiaalil mõõdetud Nyquisti sõltuvuste muutus pärast GDC kihi lisamist.

Lisaks takistuste vähenemisele täheldati ka märkimisväärset jõudluse ehk väljundvõimsuse kasvu, kus varasema maksimaalse võimsuse  $60 \text{ mW/cm}^2$  asemel oli nüüd sama LSCO katoodiga elemendi võimsus samadel tingimustel üle  $500 \text{ mW/cm}^2$ .



Joonis 9. Jõudlusarakteristikate muutus pärast lisa GDC kihi lisamist.

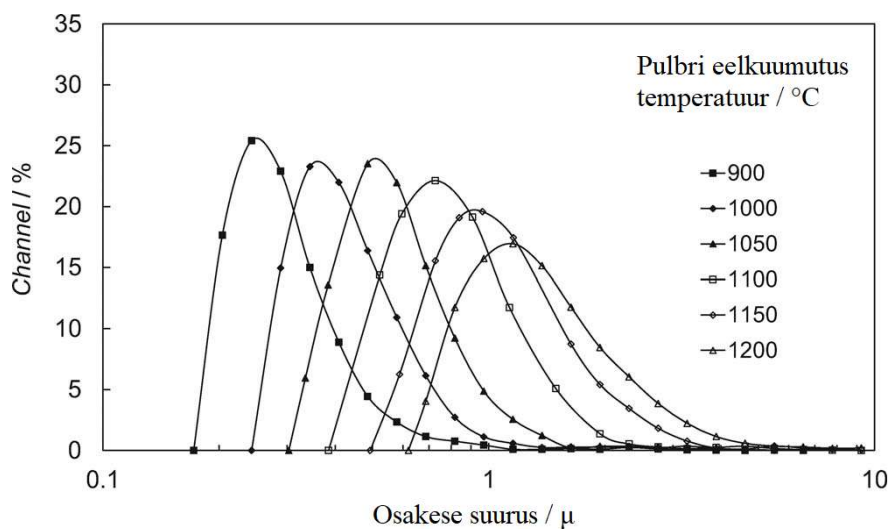
## 5. KATOODIMATERJALI POORSUSE OPTIMEERIMINE

Katoodimaterjalide lisandid omavad mõju ka katoodi mikrostruktuurile ning mikrostruktuuri mõjusid polnud seni sügavuti uuritud, mistõttu otsustati uurida poorsuse mõju kütuseelemendi parameetritele, et näha, kas erineva puhtusega praseodüümi lähtematerjalist sünteesitud rakkude parameetrid sõltuvad kõigest väikesest mikrostruktuuri erinevusest. PSCO katoodist on palju levinum ja rohkem uuritud lantaanil baseeruv LSCO katood, mistõttu otsustati just LSCO katoodil välja uurida kui suurt mõju avaldab kütuseelemendi elektrokeemilistele parameetritele katoodi struktuur (poorsus, osakese suurus). Tähtsaks peeti katoodi poorijaotuse ja kolme faasi piirpinna kaardistamist ning visualiseerimist, mille teostamiseks otsustati luua materjali kolmemõõtmeline matemaatiline rekonstruktsioon. Kolme faasi piirpind on piirkond, kus ioonjuht (elektrolüüt) ja elektronjuht (elektrood) ning gaas ühinevad ning saab toimuda elektrokeemiline reaktsioon [27]. Kuna LSCO ja ka PSCO on segatüüpi juhid, ehk juhivad nii hapnikuioone kui ka elektrone, siis nende materjalide puhul ulatub reaktsioonipiirkond kolme faasi piirpinnast kaugemale katoodi sisemusse [28].

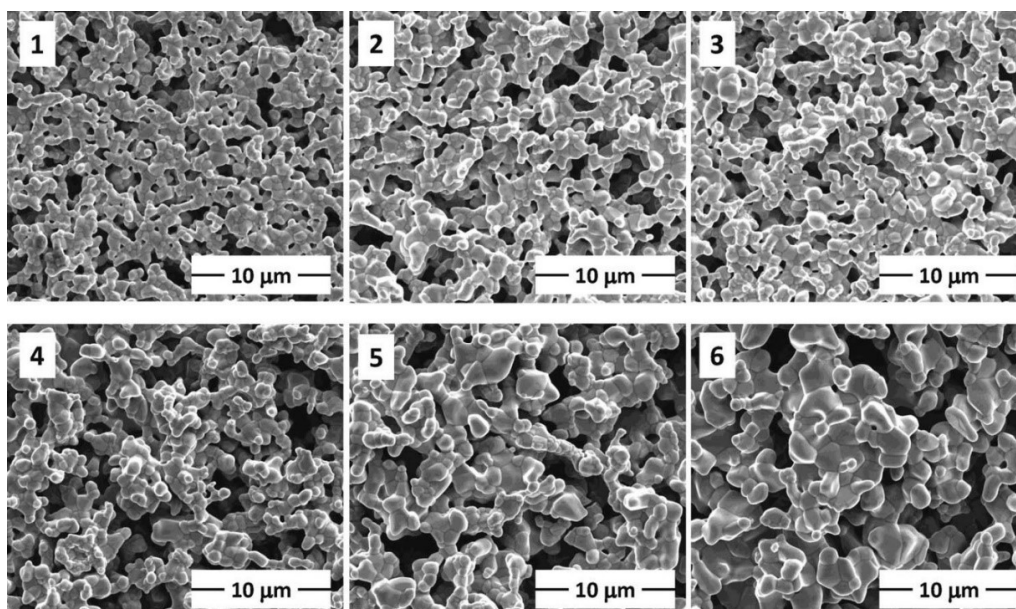
Katoodi mikrostruktuuri mõju uurimiseks otsustati sünteesida erineva osakeste suurusjaotusega LSCO pulbrid, millest valmistati vastavad katoodipastad. LSCO sünteesiti nitraadi-glütsiini lahuse termolagundamise meetodil [29], kus moolsuhtes nitraadid viiakse vesilahusesse ning lisatakse redutseerijana glütsiin. Saadud lahus aurutatakse siirupisarnaseks viskoosseks vedelikuks, mis tilgutatakse kuumale plaatinatiiglile. Saadud pulber jaotati kuueks võrdseseks osaks ning seejärel kuumutati 3 tundi ahjus fikseeritud temperatuuridel 900, 1000, 1050, 1100, 1050 ja 1200°C. Osaliselt paagutatud pulbritele määrati osakese suuruse jaotus ning tuvastati, et 900°C juures kuumutatud pulber on peeneim (suurusvahemikus 0,17-0,55 mikronit, jaotusmaksimumiga 0,25 mikronit) ning jämedaim on 1200°C kuumutatud pulber (suurusvahemikus 0,6-2,5 mikronit, jaotusmaksimumiga 1,09 mikronit). Joonis 10 toodud osakese suurusjaotuse sõltuvusest eelkuumutamise temperatuust on näha, et osakese suurusjaotus muutub kuumutamisega laiemaks, kuid suuri aglomeraate veel ei teki.

Pulbriest valmistati vastavad katoodipastad kasutades solvendina terpinoli ja Solsperse 3000 dispersandina. Sideaine ja plastifikaatorina kasutati polüvinüülbutüraali ning polüetüleenglükooli. Lisaks segati makropoorsuse ehk transportpoorsuse tagamiseks katoodipastasse grafiidipulbrit. Saadud katoodipastad kanti eespool mainitud GDC lisa kihiga poolelementidele ning paagutati. Seejärel tehti katoodidest SEM pildid, et näha, kas ilmneb mikrostruktuuri erinevust. Joonis 11 on vastavate katoodide SEM pildid temperatuuri

suurenemise järjekorras, kus 1 on 900°C ja 6 on 1200°C juures kuumutatud pulbriest valmistatud katoodid. Fotodelt on näha, et osakese suurus kasvab kuumutustemperatuuri kasvades.



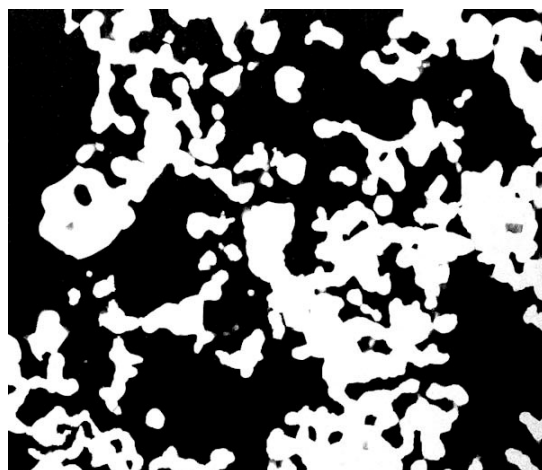
Joonis 10. Erinevatel temperatuuridel eelkuumutatud katoodipulbrites osakeste suuruse jaotused.



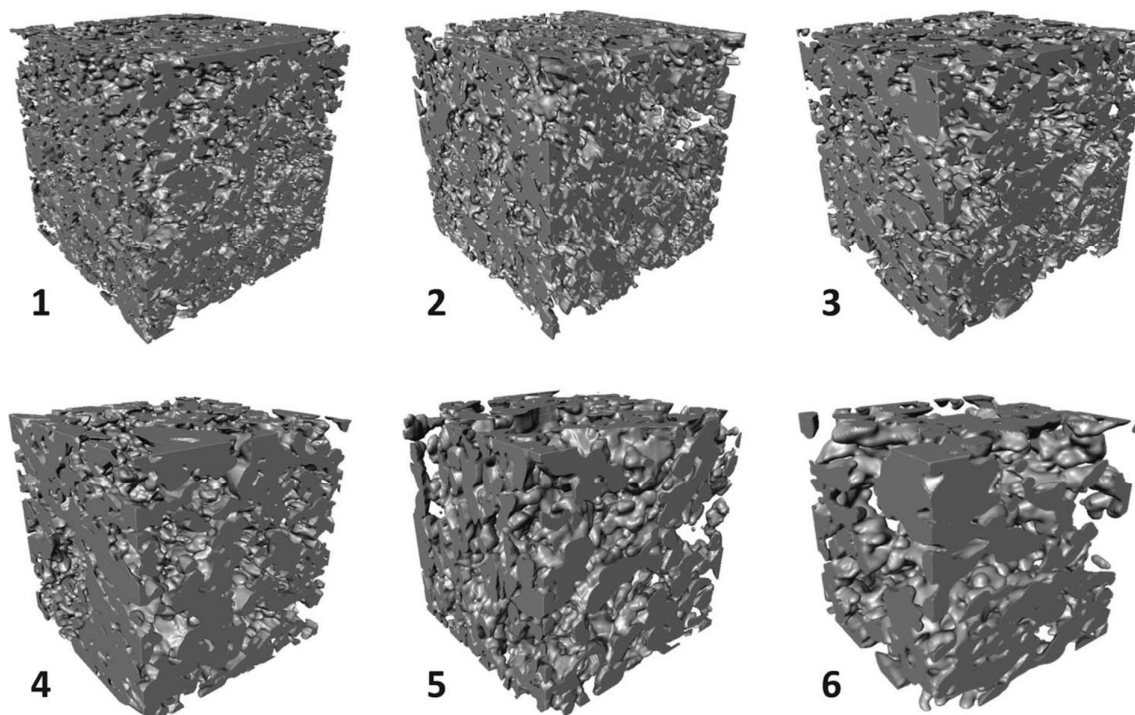
Joonis 11. Erineval temperatuuril kuumutatud lähtepulbrist valmistatud katoodide SEM pildid.

Katoodimaterjali kolmemõõtmeliseks rekonstruktsiooniks kasutati FEI Helios Nanolab 600 FIB-SEM seadet, millega freesiti proovi pinnale kraav, et paljastada ristlõige ning seejärel aurustati kiht kihi haaval materjali ning tehti igast iteratsioonist elektroonpilt (igast proovist 250 pilti, iga pildi vahel freesiti proovist maha 100 nm). Saadud andmestikust rekonstrueeriti 20x20x20µm matemaatilised kuubikud, mida kasutati poorsuse, eripinna ja poorijaotuse arvutamiseks. Tabelis 1 esitatud andmetest ilmneb, et eelkuumutustemperatuur omab suhteliselt väikest mõju katoodide poorsusele kuid muudab väga oluliselt keskmist pooride raadiust, materjali eripinda ning kolme faasi piirpinna suurust.

Täpsemalt on 3D modelleerimise töö kirjeldatud avaldatud artiklis P. Möller, R. Kanarbik, I. Kivi, G. Nurk, E. Lust, Influence of Microstructure on the Electrochemical Behavior of LSC Cathodes for Intermediate Temperature SOFC, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) F1245–F1253. doi:10.1149/2.037311jes.



Joonis 12. FIB-SEM meetodil saadud katoodimaterjali ristlõike elektronpilt.



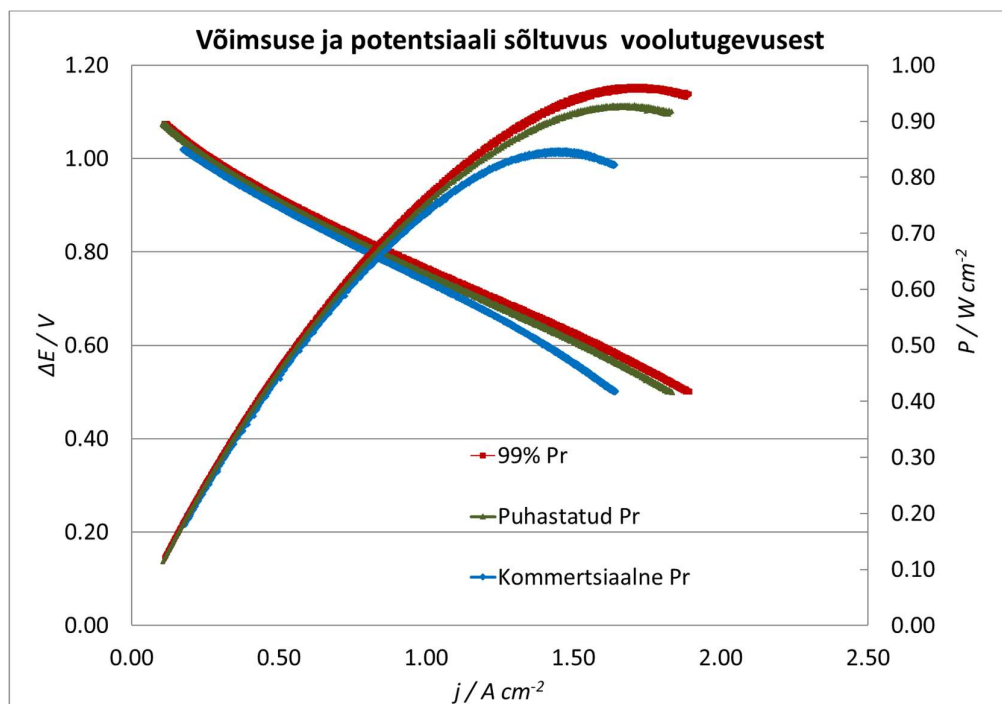
Joonis 13. FIB-SEM andmetest arvatud katoodide matemaatilised rekonstruktsioonid.  
(Detailed andmed tabelis 1)

Tabel 1. Erinevatel temperatuuridel eelkuumutatud katoodipulbrist valmistatud katoodi poorsuse, eripinna, kolmefaasi piirpinna ja poorijaotuse andmed.

Temp.	Poorsus %	S_FIB $\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$	TBP $\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$	Keskmine materjali osakese raadius	Keskmine poori raadius
900	54.4	2.29	2.65	0.27	0.41
1000	55.6	1.89	2.07	0.32	0.5
1050	55	1.77	1.92	0.38	0.56
1100	54	1.47	1.54	0.53	0.68
1150	56.6	1.19	1.25	0.61	0.89
1200	56.1	0.85	0.97	0.78	1.14

## 6. PRASEODÜÜMKATOODEDE VÕRDLUS

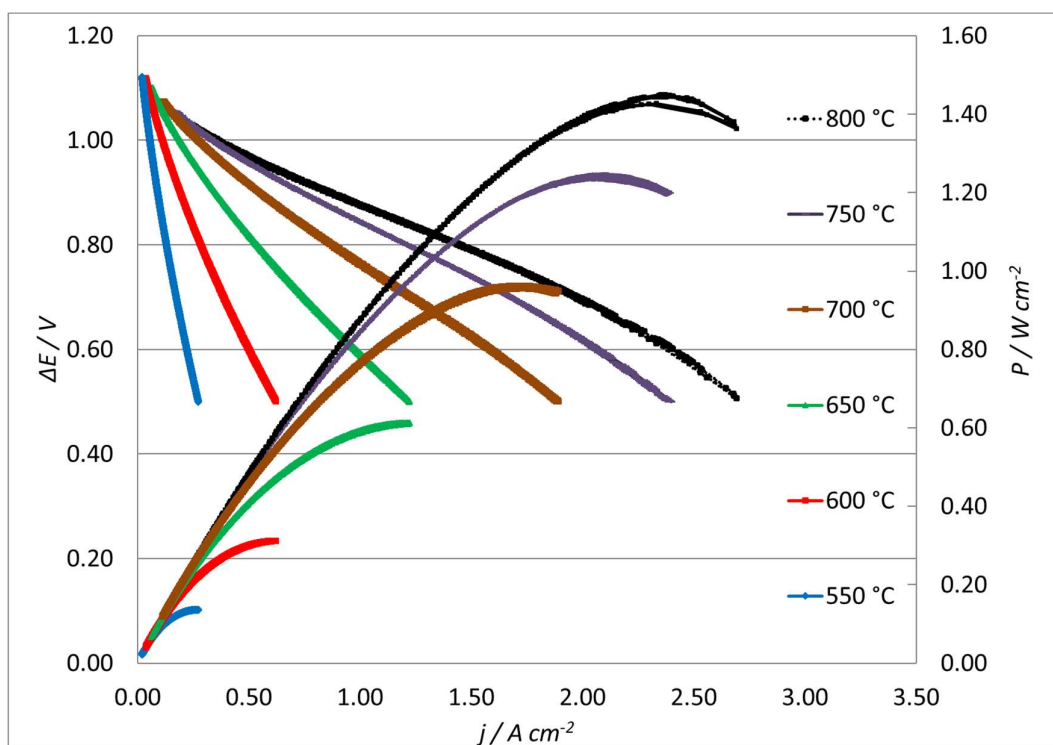
Modifitseeritud kommertsiaalset poolelementi prooviti kasutada ka käesoleva töö käigus sünteesitud PSCO katoodide uurimiseks, milleks valmistati kommertsiaalsest, puhastatud ja 99 % puhtusega lähtepraseodüümil baseeruvate katoodidega täiselemendid. Andmete analüüsimise käigus selgus, et igal mõõdetud temperatuuril oli kõige suurema väljundvõimsusega. 99% puhtusega praseodüümist valmistatud katoodiga süsteem. Temperatuuril 700°C olid kommertsiaalsest, puhastatud ja 99 % puhtusega praseodüümist valmistatud katoodidega süsteemide maksimaalsed võimsused vastavalt 841 mW/cm<sup>2</sup>, 922 mW/cm<sup>2</sup> ning 961 mW/cm<sup>2</sup>.



Joonis 14. Erineva puhtusega lähtepraseodüümidest valmistatud PSCO võimsusgraafikud töötemperatuuril 700°C.

Saadud tulemus, kus ebapuhtast lähtematerjalist valmistatud katoodiga süsteem näitab suuremat võimsust, võib olla tingitud lisandite poolt põhjustatud mikrodefektide suurenemisest, millega kaasneb ioon- ja elektronjuhtivuse suurenemine.

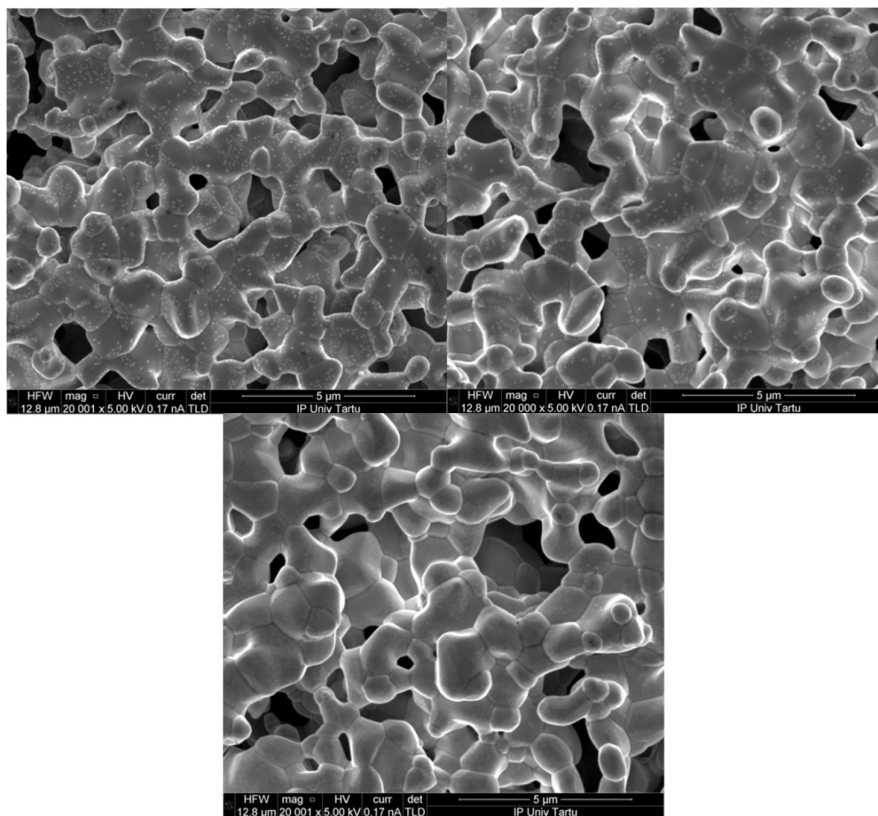
Temperatuuril 800°C mõõdeti lisandeid sisaldavast lähtepressedüümist valmistatud katoodiga süsteemi võimsuseks 1450 mW/cm<sup>2</sup> (voolutugevusega 2,4 A). Kahjuks ei olnud võimalik kõrgematel temperatuuridel võimsusi mõõta, kuna laboris polnud veel mõõteseadmeid, millega oleks saanud mõõta tsüklilisi voltammogramme suurematel voolutugevustel. Kui varem (tulemuste mõõtmise ajal) oli juhtivatel kütuseelemendi inseneridel ja teadlastel peamiselt arvamus, et TOKE ühikrakkudest ei ole otstarbekas rohkem kui 200-300 mW/cm<sup>2</sup> võimsusi arendada, et vältida rakkude ülekuumenemist ning vaheühenduste korrosiooni, siis tänapäeval ollakse pigem vastupidisel arvamusel. Järjest rohkem kirjutatakse raporteid, kus rõhutatakse ühikrakkude väljundvõimsuse tähtsust ning räägitakse, et TOKE otstarbekaks kommersialiseerimiseks peab olema ühikraku võimusus vähemalt 1000 mW/cm<sup>2</sup> [30,31].



Joonis 15. Jõudluskõverad erinevatel temperatuuridel lisandeid sisaldavast praseodüümist valmistatud PSCO katoodiga modifitseeritud kommertsiaalsel kandjal.

Erineva puhtusastmega lähtematerjalist valmistatud PSCO võrdlemisel selgus, et kõige suurema võimsuse andis ebapuhtast ning väikseima võimsuse kommertsiaalsest lähteainest valmistatud PSCO katoodiga valmistatud täiselement.. Varasemalt teostatud uurimuste põhjal

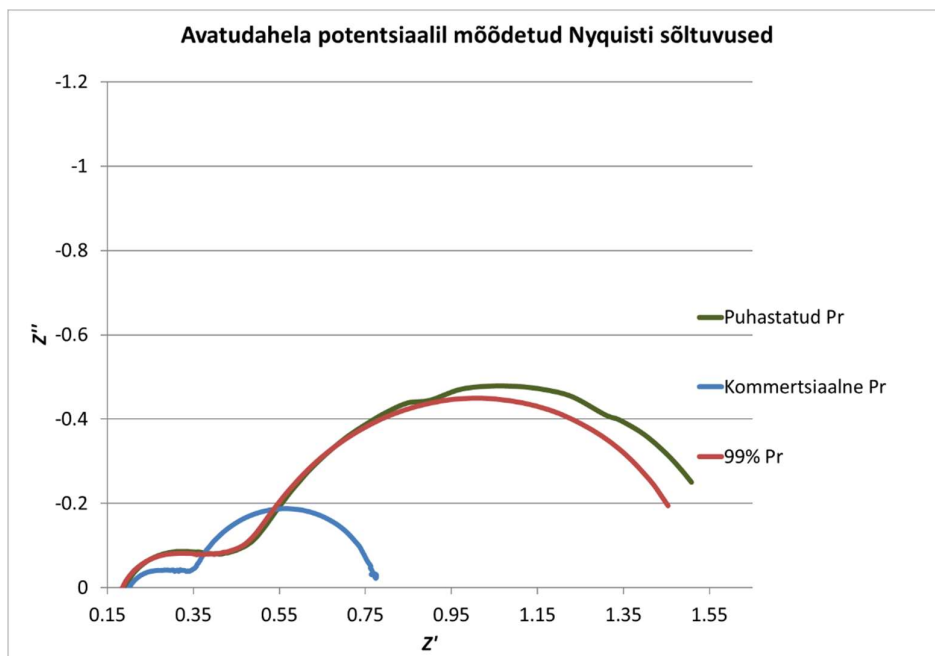
on selgunud, et katoodi struktuur omab suurt rolli kütuseelemendi võimsuses, mistõttu võrreldi omavahel katoodi pinnast võetud SEM pilte. Kahjuks ei võimaldanud tsentraalsete kommunikatsioonide ebastabiilsus (pidevad elektri- ja gaasikatkestused) teostada pikaajalisi >1000h katseseeriaid, mistõttu ei ole veel kindel, millist mõju avaldavad lisandid raku pikaajalisele stabiilsusele.



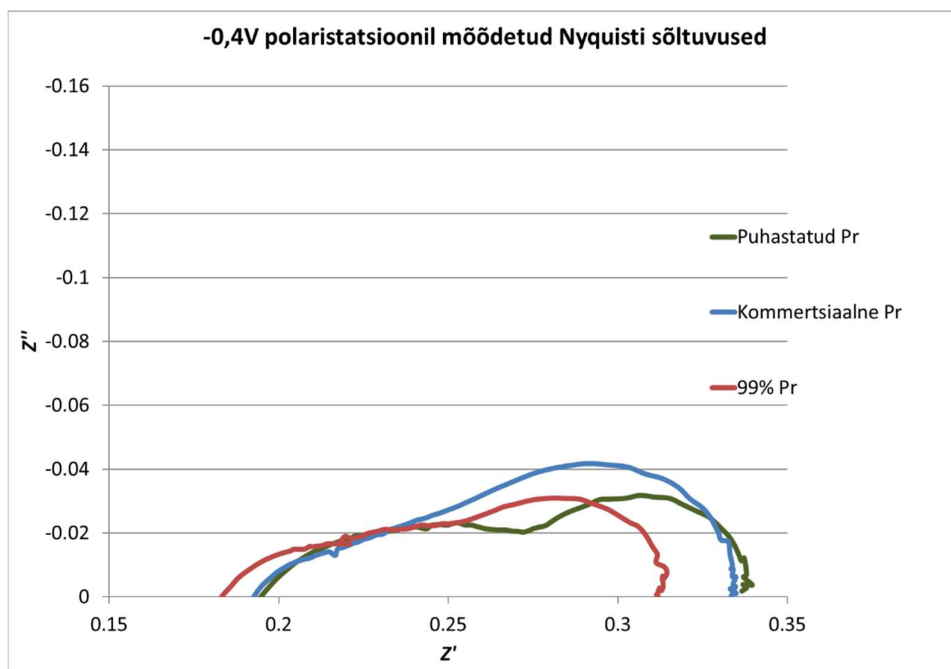
Joonis 16. Sama suurendusega SEM pildid PSCO'st, mis on valmistatud (ülalt vasakult) kommertsiaalsest, puhastatud ja 99% puhtusega praseodüümi lähtesubstraadist.

Impedantsspektroskoopia ja tsüklilise voltamperomeetria andmete kõrvutamisel selgus, et OCV (avatud ahela potentsiaalil) mõõtetud järjestiktakistuse ning maksimaalse võimsuse andmed osaliselt ei korreleerunud, mis võib olla tingitud mikrolisandite mõjust impedantsi mõõtmisele, sest erinevalt CV mõõtmistest, kus potentsiaal muutub kiiresti (dünaamiline olek), viiakse impedantsi mõõtmised läbi fikseeritud potentsiaalidel ja mikrolisanditel on aega difundeeruda kolmikfaasi pindadele ja seal reageerida. Faraday protsessid aga muudavad Nyquisti sõltuvusi ülioluliselt [7,28,29].



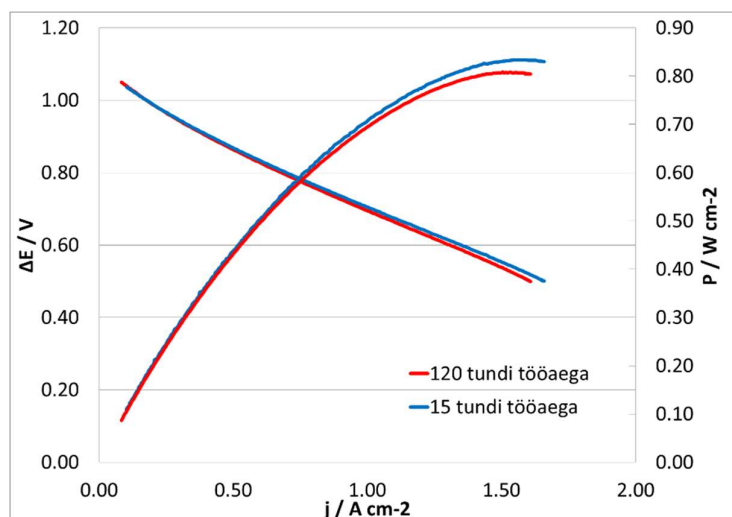


Joonis 17. 99% puhtusega, puhastatust ja kommertsiaalsest praseodüümi lähtematerjalist valmistatud PSCO Nyquisti sõltuvused avatud ahela potentsiaalil.



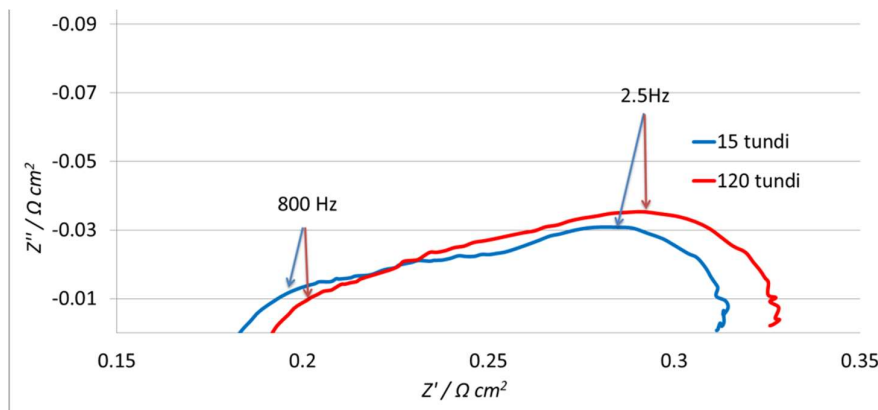
Joonis 18. 99% puhtusega, puhastatust ja kommertsiaalsest praseodüümi lähtematerjalist valmistatud PSCO Nyquisti sõltuvused -0.4V polarisatsioonil.

Mõõdetud elektrokeemilisi parameetreid analüüsiti veel täiendavalt, selgitamaks milliste parameetrite muutused on ilmnunud suhteliselt lühikese töötükli jooksul. Selleks konstrueeriti graafikud 15 tundi töötanud elemendi parameetritest ning sama elemendi 120 töötunni järel 800°C juures kogutud parameetritest. Maksimaalne võimsus langes elemendil 700°C juures 840 mW/cm<sup>2</sup>-lt 805 mW/cm<sup>2</sup>-ni, mis on oluline langus, kuid arvestades elemendi võimsust, väga rahuldav tulemus.



Joonis 19. Võimsusparameetrite langus pärast 120 töötundi temperatuuril 800°C.

Impedantsispektroskoopia andmete analüüsil selgus, et peamine muutus toimus kõrgsageduslikus takistuses, mis vihib muutusele pigem elektrolüüdikihi faasi sees, mitte pindkatte ühenditega, kuna katoodiprotsesside muutus peaks kaasa tooma madalsagedusliku takistuse suurenemise reaktsioonitsentrite blokeerumise tõttu.

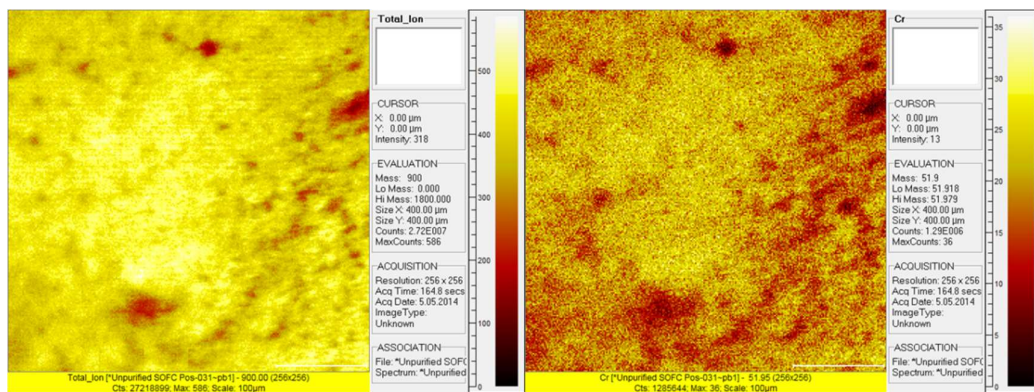


Joonis 20. Nyquisti sõltuvuste muutus 15 ning 120 tundi töötanud rakul

## 7. MIKROANALÜÜS

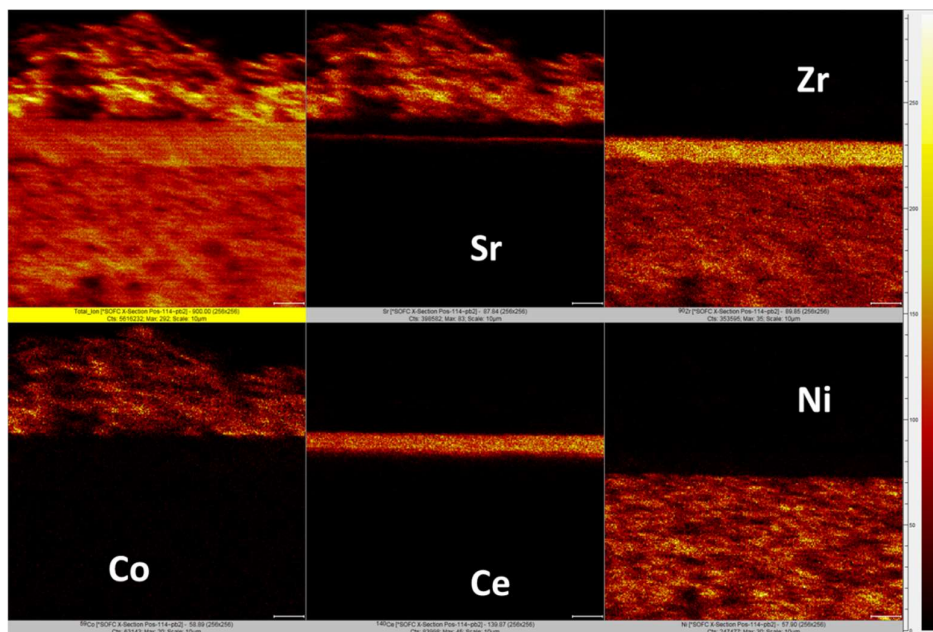
Ebapuhaste lähtematerjalide kasutamisel kaasnevate võimalike probleemide tuvastamiseks kasutati erinevaid mikroanalüüsimetodeid nagu energia dispersiivne spektroskoopia (EDS, Oxford Instruments) ning sekundaarioon massipektroskoopia (SIMS Ulvac-PHI). Elementmikroanalüüside rakendamise peamine eesmärk oli tuvastada mõne potentsiaalse saastelemendi kogunemine faasidevahelisele piirpinnale, seepärast uuriti lähemalt valmistatud proovide pindu ning ühikrakkude murtud ristlõikeid. Lisaks mainitule analüüsiti ka fokuseeritud ioonkiirega freesitud kraatri poleeritud seinu, et vältida proovi murdmisest lenduva tolmu poolt tekitatud valeinfot, mis võib nt. SIMSi pinnatundlikkuse tõttu (mõni aatomkiht) anda kas liigset „müra“ või väärtulemusi.

Physical Electronics ning IonTOF demolaborites teostatud esialgsetest mõõtmistest (Joonis 21 ja Joonis 22) oli näha, et saastekomponendid ei ole kogunenud kokku, vaid on üle pinna ühtlaselt jaotunud, sealhulgas ka peamiseks probleemiks peetavad kroomiühendid.



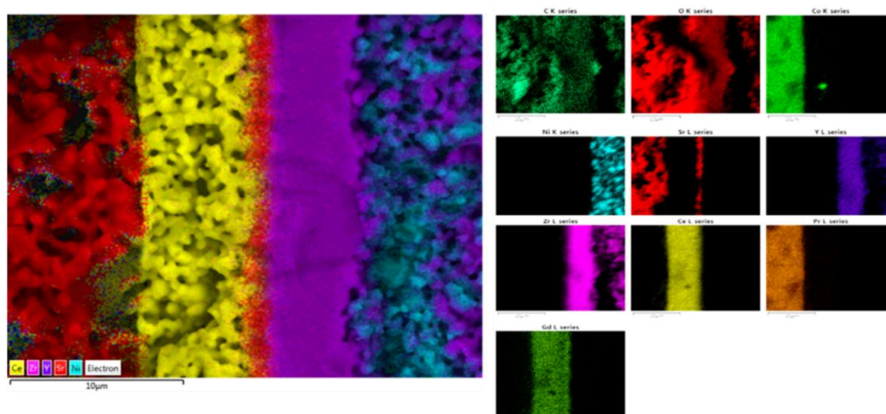
Joonis 21. SIMS mikrograafid. Vasakul summeeritud masside pilt, paremal  $m/z=52$  ehk  $^{52}\text{Cr}^+$  pilt.

Täiselemendi ristlõiget uurides selgus, et olenemata GDC barjäärkihi olemasolust on mingi osa PSCO ja LSCO katoodidest pärinevast strontsiumist kontsentreerunud YSZ pinnale, mis põhjustab  $\text{SrZrO}_3$  mittejuhtiva vahekihi tekke. Kuna näilise vahekihi tekke taga võis olla SIMS meetodi maatriksist sõltuvuslikud iseärasused, teostati võrdlusemõõtmisi SEM-EDX meetodiga, et strontsiumi kogunemist kinnitada või ümber lükata.

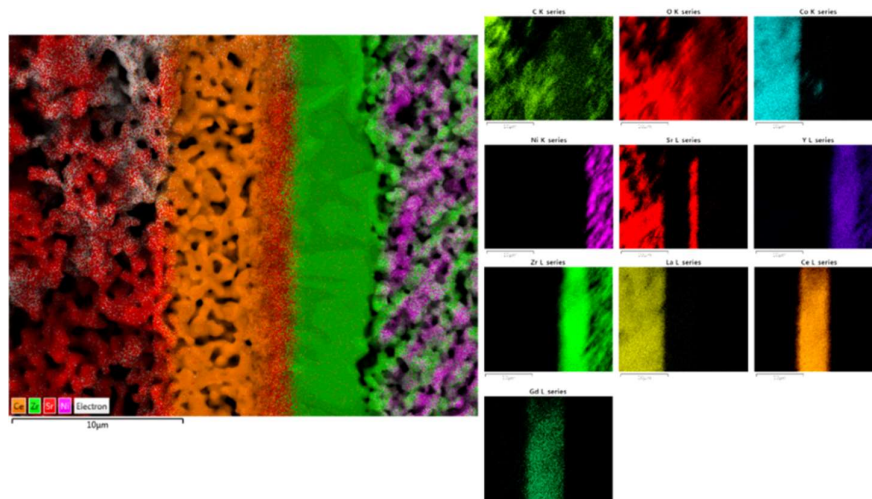


Joonis 22. Ni-YSZ | YSZ | GDC | PCO täiselemendi SIMS mikrograafid.

Selgus, et analoogiliselt FIB-TOF-SIMS andmetega on tõepoolest nii PCO kui ka LSCO katoodidest difundeerub osa strontsiumist läbi GDC barjäärkihi ning koguneb YSZ pinnale ning seda juba sünteesi, seega tõenäoliselt katoodi paagutamise käigus. Kahjuks EDX pikkade kogumisaegade ning elektronmikroskoobile iseäraliku kiirenihke ja nihkekompensatsiooni puudumise tõttu ei olnud saadud andmetest võimalik kindlaks teha, kas Sr koguneb ka YSZ kihi sisse. Küll aga selgus sarnaselt SIMS andmetele, et teised katoodikomponendid nagu koobalt ning prasedüüm (või lantaan LSCO korral) märkimisväärtel mobiilsust ei oma.



Joonis 23. PCO|GDC|YSZ|Ni-YSZ elemendi ristlõike SEM-EDX ülekatte pilt (vasakul) ning elementide mappingud paremal.

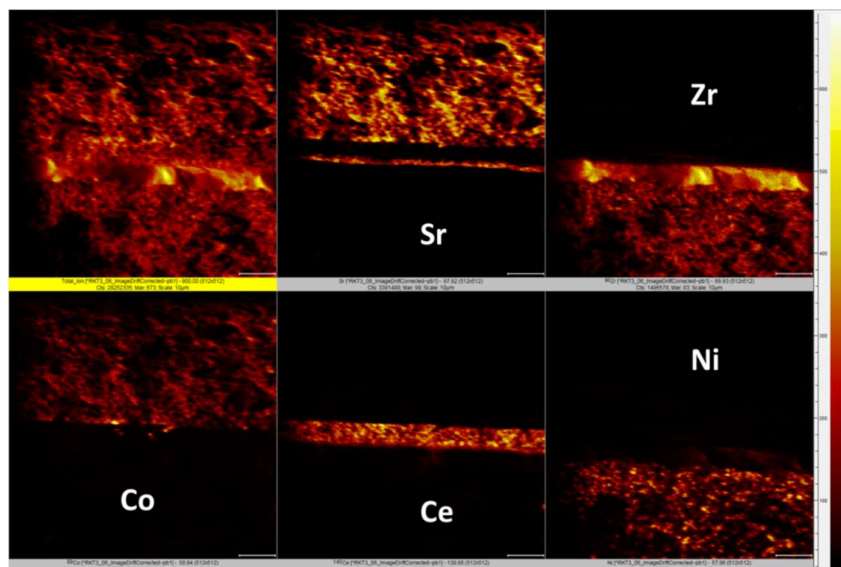


Joonis 24. LSCO|GDC|YSZ|Ni-YSZ elemendi ristlõike SEM-EDX ülekatte pilt (vasakul) ning elementide mappingud paremal.

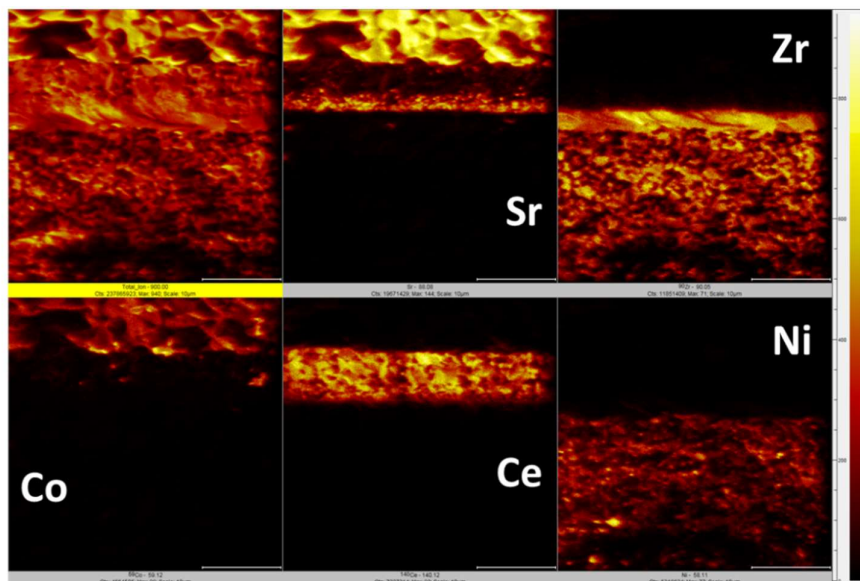
Edasiste SIMS analüüside käigus uuriti täpsemalt, kui sügavale YSZ kihti Sr difundeerub ning kas GDC kihi kõrgema paagutustemperatuuri korral Sr liikuvus väheneb või hoopiski suureneb. Selle uurimiseks valmistati täiselemendid, kus GDC paagutamise vaheprotsess oli teostatud kõrgematel temperatuuridel 1350°C ning 1400°C et näha, kas kõrgema paagutustemperatuuri korral on Sr läbiliikuvus vähenenud. Kõrgem paagutustemperatuur annab kompaktsema ning väiksema poorsusega kihi, millest võiks Sr läbivus olla takistatud.

Leiti, et kõrgemal temperatuuril kui 1300°C reageerib GDC YSZ-ga, mis omakorda tekitab mittejuhtiva vahekihi ning seetõttu väheneb ka raku võimsus. Kui 1300°C juures paagutatud GDC korral ei tulnud SIMS analüüside käigus Sr-signaali GDC kihi sisemusest, vaid ainult YSZ kokkupuute pinnal, siis suurematel temperatuuridel hakkas ilmnenema ka märgatav Sr kogunemine GDC kihi sisse. GDC paagutustemperatuuril 1400°C tehtud raku ristlõike elementpiltidel oli näha, et enam ei joonistunud välja konkreetne strontsiumi front GDC|YSZ piirpinnal vaid kogu GDC kihi sisemus on strontsiumiga saastunud. Lisaks on GDC kihi sisemuses vähesel määral suurenenud ka Zr kontsentratsioon, mis kinnitab veelkord, et GDC paagutustemperatuur ei tohi ületada 1300°C.

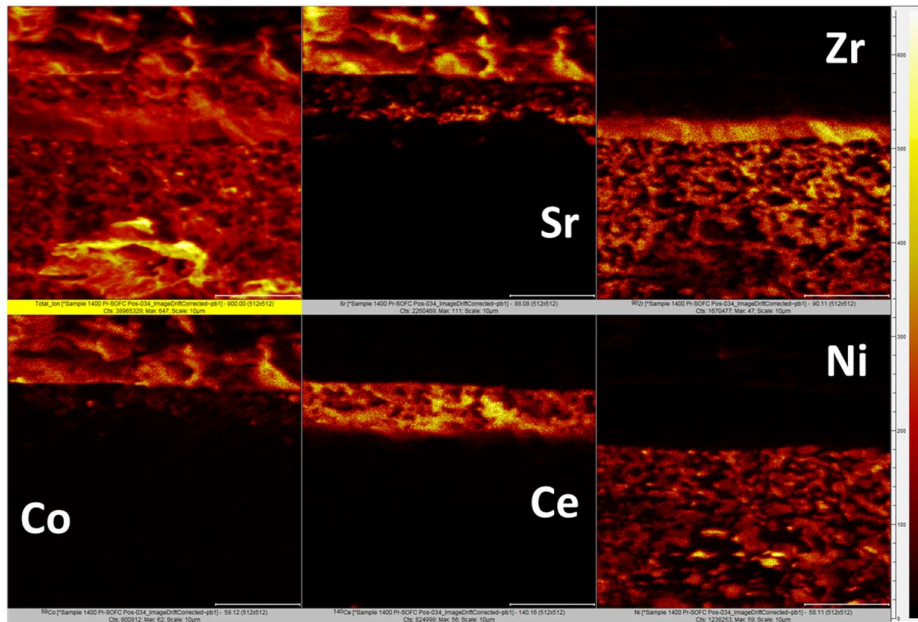




Joonis 25. 1300°C Ni-YSZ | YSZ | GDC | PCO täiselemendi SIMS mikrograafid.

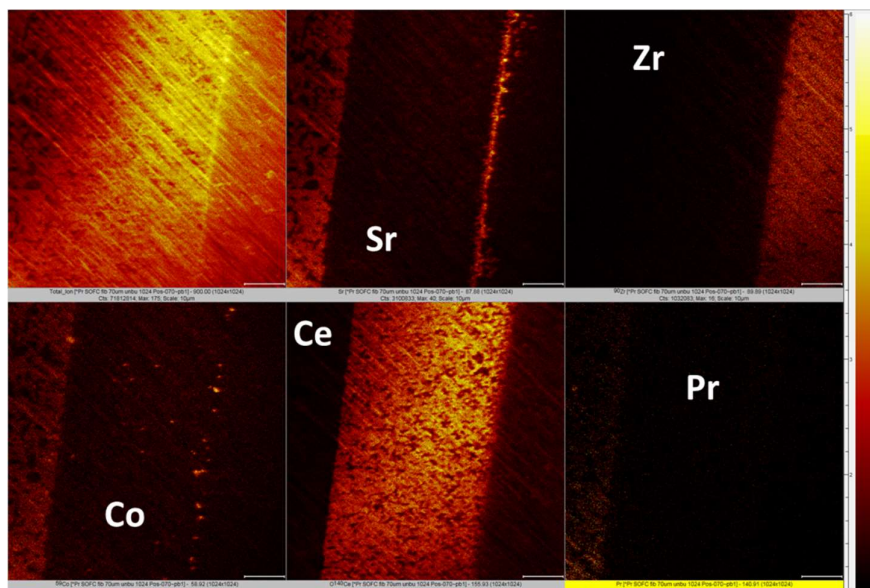


Joonis 26. 1350°C paagutatud GDC kihiga Ni-YSZ | YSZ | GDC | PCO täiselemendi TOF-SIMS mikrograafid.



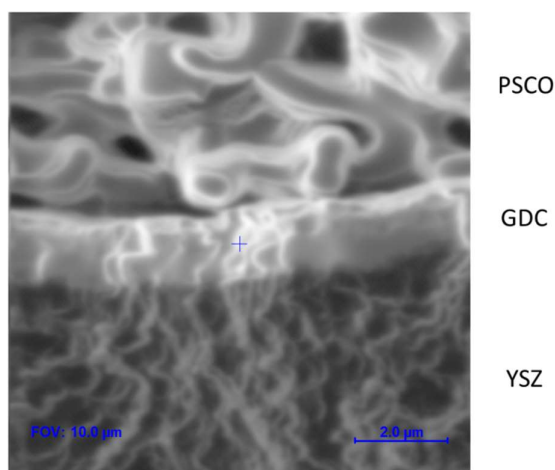
Joonis 27. 1400°C paagutatud GDC kihiga Ni-YSZ | YSZ | GDC | PSCO täiselemendi TOF-SIMS mikrograafid.

Kuna moodustunud koobaltiühendid paistavad SIMS piltidelt mitte strontsiumiga sarnaselt ühtlase frondina vaid pikem üksikute tolmuksade tükikestena, uuriti veel fokusseeritud ioonkiire (FIB) abil freesitud kraatri poolt paljastatud proovi ristlõiget, et vältida proovi saastumist raku murdmisel tekkiva tolmu. Lisaks baseerus freesitud rakk teistsugusel Ni-Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2-δ</sub> | Sc<sub>0.18</sub>Zr<sub>0.82</sub>O<sub>2-δ</sub> | Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2-δ</sub> süsteemil, ning eelneva ~5µm kihi asemel valmistati element 20 µm paksuse GDC kihiga. Skandiumiga stabiliseeritud tsirkonaadi (ScsZ) kasutamise põhjuseks oli vajadus kontrollida, kas ka sellise süsteemi korral reageerib strontsium tsirkonaadi elektrolüüdikihi, et anda infot, kas probleem esineb ainult YSZ korral. Ioonfreesitud ristlõikelt oli näha, et koobalt ei anna ka seekord ühtlast kontsentratsiooni fronti tsirkonaadi pinnal, vaid esineb pigem klastritena. Lisaks ei aidanud strontsiumi difundeerumise vastu ka 4 korda paksema GDC barjäärikihi kasutamine.



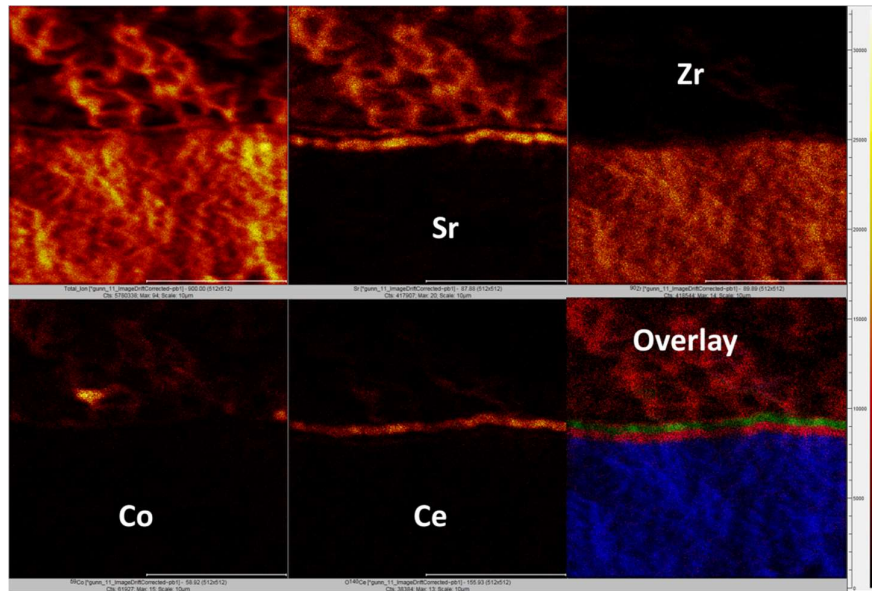
Joonis 28. Ni-  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$  |  $\text{Sc}_{0.18}\text{Zr}_{0.82}\text{O}_{2-\delta}$  |  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$  | PSCO süsteemil baseerual ioonkiirega freesitud kraatri seina ristlõike FIB-TOF-SIMS mikrograafid.

Üks peamine oletatav põhjus, miks strontsium läbi GDC difundeerub, oli GDC kihi osaliselt läbiv poorsus, mistõttu otsiti võimalusi luua tihedama GDC kihiga TOKE rakk. Üheks võimaluseks oli pulseeriva lasersadestuse (PLD) meetodil GDC kihi loomine. Järgnevalt uuriti TÜ füüsika instituudi poolt PLD meetodil YSZ kandjale sadestatud tihedat GDC kihti, millele paagutati PSCO katood. Antud proovi ioonindutseeritud sekundaarelektroni pildist on näha, et kiht on tihe, kuid SIMS mikrograafide järgi pole ikkagi strontsiumi läbipääsetavus takistatud [32].



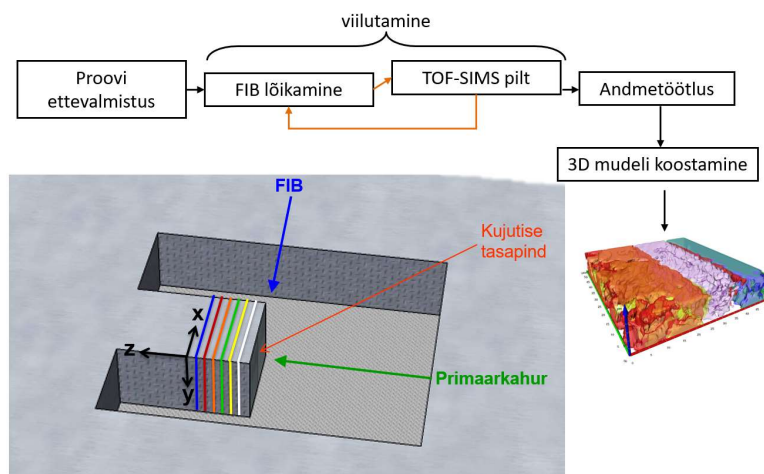
Joonis 29. YSZ kandjale PLD sadestatud GDC kihi ning sellele paagutatud PSCO ristlõike ioonindutseeritud sekundaarelektroni pilt.





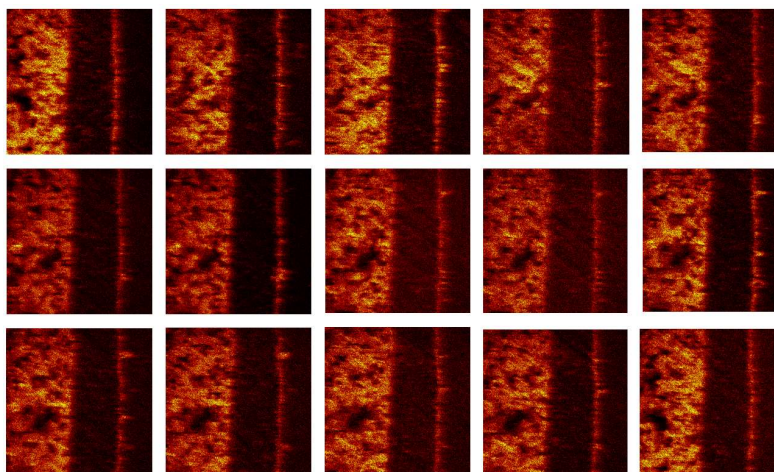
Joonis 30. YSZ kandjale PLD sadestatud GDC kihi ning sellele paagutatud PSCO ristlõike SIMS mikrograafid.

Lisaks ristlõike analüüsile teostati sarnaselt FIB-SEM meetodile ühele proovile ka väikesemahuline FIB-TOF-SIMS tomograafia analüüs, et uurida antud meetodi võimekust. Joonis 31. FIB-TOF-SIMS analüüsi skeem. on toodud põhimõtteline skeem SIMS tomograafia etappidest ja nende järjekorrast. Põhimõtteliselt on võimalik viilutamise astmeid automatiseerida kui seadme juhtimistarkvara võimaldaks FIB ja primaarioon kahuri parameetreid, nagu rasteri asukoht ja fookuskaugus, programmeerida. Kahjuks ei ole veel FIB-TOF-SIMS seadmega automatiseerimine võimalik, kuid seadme tootjaga käib koostöö selle arendamiseks, seega võib tulevikus TOF-SIMS tomograafia teostamine olla poolautomaatne ja seeläbi kiirem ning, arvestades tööjõu kulusid, ka odavam.



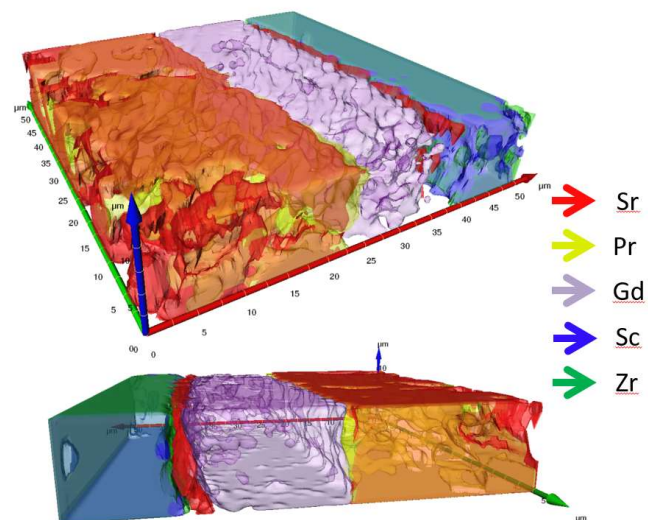
Joonis 31. FIB-TOF-SIMS analüüsi skeem.

Tomograafia andmete kogumiseks lõigati proovi 0.5  $\mu\text{m}$  sammuga 20 korda, võttes iga iteratsiooni vahel proovist spektri. Tulemuseks oli 20 toorfaili, millest oli vaja genereerida igale huvipakkuvale sekundaariooni signaalile vastav pilt, mida saaks hilisemalt 3D struktuuri koostamisel kasutada. Joonis 32 on näidatud SIMS'i mõõdetud toorandmetest loodud erinevate FIB lõigatud viilude  $\text{Sr}^+$  signaali pildid. Kuna SIMS'i andmetötlustarkvara pole veel võimaline tomograafia andmestikku automaatselt eksportima, tuli igale ioonile vastavad pildid ühekaupa koostada ning Amira tarkvara paketti eksportida. SIMS tomograafia 3D mudeli koostamiseks tehti igast viilutatud kihist  $^{88}\text{Sr}^+$ ,  $^{141}\text{Pr}^+$ ,  $^{158}\text{Gd}^+$ ,  $^{45}\text{Sc}^+$ ,  $^{90}\text{Zr}^+$  sekundaarioonsignaalidest pildid, seega kokku kasutati mudeli tegemiseks 100 pilti.



Joonis 32. Kogumik 3D mudeli koostamiseks kasutatud strontsiumi sekundaarioon piltidest.

3D kujutiselt on näha, kuidas kahe elektrolüüdikihi vahele joonistub välja konkreetne Sr-rikas (tõenäoliselt  $\text{SrZrO}_3$ ) kiht läbi kogu analüüsitud ala. Kuna kolmemõõtmeline kujutis on matemaatiline mudel, on võimalik käesolevat andmestikku kasutada eripinna, eriruumala, poorsuse jms. arvutamiseks. Et tagada piisav täpsus arvutuste ja nende põhjal järelduste tegemisel, peaks kasutama suuremaid andmehulkasid, et kaasata võimalikult suur proovi ruumala.



Joonis 33. SIMS tomograafia andmetest genereeritud 3D mudel

## 8. KOKKUVÕTE

Valmistati  $\text{Ni-Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$  |  $\text{Sc}_{0.18}\text{Zr}_{0.82}\text{O}_{2-\delta}$  |  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$  ning  $\text{Ni-Y}_{0.03}\text{Zr}_{0.97}\text{O}_{2-\delta}$  |  $\text{Ni-Y}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{2-\delta}$  |  $\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{2-\delta}$  |  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$  süsteemidel baseeruvad tahkeoksiidkütuseelemendi poolrakud, et nendel uurida võimalust valmistada odavast (ebapuhtast) praseodüümoksiidist  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  katoodmaterjali ning leida peamised võimalikud saastekomponendid. Leiti, et  $\text{Ni-Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$  |  $\text{Sc}_{0.18}\text{Zr}_{0.82}\text{O}_{2-\delta}$  |  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$  süsteemil baseeruva raku valmistamisvõimalusi tuleb veel edasi uurida, kuna praeguste valmistamistehnikate juures on saadav rakk mehaaniliselt liiga nõrk. Üks võimalusi oleks koostada  $\text{Ni-Y}_{0.03}\text{Zr}_{0.97}\text{O}_{2-\delta}$  |  $\text{Ni-Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$  |  $\text{Sc}_{0.18}\text{Zr}_{0.82}\text{O}_{2-\delta}$  |  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ , poolelemente, kus mehaanilise tugevuse annaks YSZ, aga anoodiprotsesse katalüüsiks peamiselt  $\text{Ni-Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$  aktiivkiht.

Juurutati FIB-TOF-SIMS meetod poorsete tahkeoksiid kütuseelementide katoodie ja ühikrakude uurimiseks. Modifitseeritud kommertsiaalsel poolelemendil mõõdetud erineva puhtusega praseodüümist valmistatud PSCO võimsus- ja impedantskarakteristikute järgi võiks oletada, et väikesed lisandid katoodimaterjalis võivad isegi võimsust tõsta. Leiti, et 99% puhtusega praseodüümi lähteühendis olevad lisandid olid niivõrd madalas kontsentratsioonis, et kolmefaasi piirpinda blokeerivaid kogumeid lühikestel mõõtmistel ei tekkinud.

Leiti, et isegi tiheda  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$  kihi korral ilmneb PSCO ja LSCO katoodide korral strontsiumi liikuvus läbi GDC barjääri ning moodustub vähemjuhtiv vahekiht, mis alandab raku jõudlusparameetreid, mistõttu peaks uurima alternatiivseid tseeriumi dopante. Teised katoodimaterjali komponendid nagu praseodüüm ja lantaan ei avaldanud olulisi mobiilsuse tunnuseid. Koobalti puhul oli näha üksikuid kogumikke GDC barjäärikihis, võimalik, et poorides, kuna tiheda GDC puhul ei tuvastatud koobalti liikuvust.

Edasise tööna peaks uurima paksema tiheda GDC kihi võimekust blokeerida strontsiumi mobiilsust. Samuti tuleks gadoliiniumi asemel uurida teisi dopante, mis võiksid takistada võimsusi alandavat ning eluiga lühendavat strontsiumi mobiilsust.

## 9. SUMMARY

### **Preparation of praseodymium strontium cobaltide cathodes for solid oxide fuel cells prepared from praseodymium precursors with different purity**

Ni-Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2-δ</sub> | Sc<sub>0.18</sub>Zr<sub>0.82</sub>O<sub>2-δ</sub> | Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2-δ</sub> and Ni-Y<sub>0.03</sub>Zr<sub>0.97</sub>O<sub>2-δ</sub> | Ni- Y<sub>0.15</sub>Zr<sub>0.85</sub>O<sub>2-δ</sub> | Y<sub>0.15</sub>Zr<sub>0.85</sub>O<sub>2-δ</sub> | Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2-δ</sub> based Solid oxide fuel cell half cells have been prepared for analyzing the feasibility of producing Pr<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-δ</sub> cathodes from low purity praseodymium precursor and determining potential poisoning impurities of the cell. It was found that the preparation of Ni-Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2-δ</sub> | Sc<sub>0.18</sub>Zr<sub>0.82</sub>O<sub>2-δ</sub> | Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2-δ</sub> based half cells needs to be studied to overcome their current fragility. One option could be to prepare a Ni-Y<sub>0.03</sub>Zr<sub>0.97</sub>O<sub>2-δ</sub> | Ni- Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2-δ</sub> | Sc<sub>0.18</sub>Zr<sub>0.82</sub>O<sub>2-δ</sub> | Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2-δ</sub> based half cell where Y<sub>0.03</sub>Zr<sub>0.97</sub>O<sub>2-δ</sub> would give required mechanical stability and anode processes are performed on Ni- Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2-δ</sub>.

FIB-TOF-SIMS method has been introduced for detailed analysis of Sr and other element mobility in the solid oxide fuel cell materials and single cells.

Applying praseodymium oxide with variable chemical composition/purity, Pr<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-δ</sub> cathode materials have been synthesized for solid oxide fuel cells. Electrochemical and physical characteristics, including surface area and porosity, and chemical composition, time-stability under electrochemical load, have been established and analyzed. Electrochemical data suggests that small impurities in cathode may even increase the power output of the fuel cell.

Influence of the Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> barrier layer thickness, porosity, exposure of microcracks, etc. has been analysed using impedance, SEM-EDX, FIB-TOF-SIMS, etc. methods. It was found that the thickness of GDC layer does not hinder the strontium mobility through the barrier layer onto the YSZ electrolyte layer. No other element mobilities were observed, except minor deposits of cobalt in the pores of the electrolyte layer.

Possibilities to produce dense GDC layers should be researched in future for long lasting high power density fuel cells. Also, alternative dopants to gadolinium should be studied that could reduce the strontium migration and increase overall fuel cell stability.

## 10. KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] O. Yamamoto, Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects, *Electrochimica Acta*. 45 (2000) 2423–2435.
- [2] E. Bucher, C. Gspan, T. Höschen, F. Hofer, W. Sitte, Oxygen exchange kinetics of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  affected by changes of the surface composition due to chromium and silicon poisoning, *Solid State Ion*. 299 (2017) 26–31. doi:10.1016/j.ssi.2016.09.024.
- [3] M. Yang, E. Bucher, W. Sitte, Effects of chromium poisoning on the long-term oxygen exchange kinetics of the solid oxide fuel cell cathode materials  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  and  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ , *J. Power Sources*. 196 (2011) 7313–7317. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.10.064.
- [4] M.J. and J. Jiang, Securing The Supply Of Rare Earths | August 30, 2010 Issue - Vol. 88 Issue 35 | Chemical & Engineering News, (n.d.). <http://cen.acs.org/articles/88/i35/Securing-Supply-Rare-Earths.html> (accessed May 9, 2017).
- [5] T. Horita, H. Kishimoto, K. Yamaji, N. Sakai, Y. Xiong, M.E. Brito, H. Yokokawa, Effects of silicon concentration in SOFC alloy interconnects on the formation of oxide scales in hydrocarbon fuels, *J. Power Sources*. 157 (2006) 681–687. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.01.055.
- [6] A.V. Kudrova, V.A. Keskinov, A.K. Pyartman, Extraction of Lanthanide (III) Nitrates from Aqueous Solutions with Mixtures n-Octanol-Decane, Tri-n-butyl Phosphate-n-Octanol, and Diisoamyl Methylphosphonate-n-Octanol, *Radiochemistry*. 47 (2005) 270–277.
- [7] R. Kanarbik, P. Möller, I. Kivi, K. Tamm, E. Lust, Development of Purification Methods of Rare Earth Compounds for Preparation of More Cost Effective Solid Oxide Fuel Cell Cathodes, in: 2011: pp. 2227–2232. doi:10.1149/1.3570217.
- [8] S.E. Veyo, W.L. Lundberg, Solid Oxide Fuel Cell Power System Cycles, (1999) V002T02A058. doi:10.1115/99-GT-356.
- [9] S. Murumets, Haruldaste muldmetallide ühendite puhastusmeetodite analüüs, Tartu Ülikool, 2010.
- [10] A. Heinsaar, Temperatuuri, hapniku osarõhu ja katoodi potentsiaali mõjust tahkeoksiidkütuseelemendi katoodi parameetritele-in situ röntgendifraktsioonanalüüsi ja impedantsspektroskoopia meetoditel, Tartu Ülikool, 2013.

[http://dspace.ut.ee/bitstream/handle/10062/33390/alar\\_heinsaar\\_keemia\\_bak.pdf](http://dspace.ut.ee/bitstream/handle/10062/33390/alar_heinsaar_keemia_bak.pdf) (accessed May 18, 2017).

[11] A. Heinsaar, Erinevate tahkeoksiidkütuseelemendi katoodide võreparameetrite sõltuvus potentsiaalst, hapniku osarõhust ja temperatuurist in situ mõõtmistingimustel, Tartu Ülikool, 2015. [http://dspace.ut.ee/bitstream/handle/10062/55644/alar\\_heinsaar\\_keemia\\_mag15.pdf](http://dspace.ut.ee/bitstream/handle/10062/55644/alar_heinsaar_keemia_mag15.pdf) (accessed May 18, 2017).

[12] O. Korjus, YXBaCe1-XO3- $\delta$  membraanide süntees ja karakteriseerimine, Thesis, Tartu Ülikool, 2013. <http://dspace.ut.ee/handle/10062/33134> (accessed May 18, 2017).

[13] O. Korjus, Kõrgtemperatuurse kütuseelemendi Ni-Ce0.9Gd0.1O2-d anoodi kristallograafiline ning elektrokeemiline in operando karakteriseerimine, Thesis, Tartu Ülikool, 2016.

[14] R. Raudsepp, Tahkeoksiidse kütuseelemendi poorse Ce0,85Sm0,15O2- $\delta$ |La0,7Sr0,3VO3- $\delta$  anoodi valmistamine ja optimeerimine infiltreerimise meetodil, Thesis, Tartu Ülikool, 2013. <http://dspace.ut.ee/handle/10062/33154> (accessed May 18, 2017).

[15] R. Kungas, Optimization Of Solid Oxide Fuel Cell materials By Experimental Design, Tartu Ülikool, 2008.

[16] M. Vestli, Tahkeoksiidse kütuseelemendi elektrolüüdikihi valmistamine pihustusmeetodil, Tartu Ülikool, 2010.

[17] L.K. Salvan, Kõrgtemperatuurne CO2 ja H2O kaaselektrolüüs Ni-(ZrO2) 0, 96 (Y2O3) 0, 04 katoodil, Tartu Ülikool, 2014. [http://dspace.ut.ee/bitstream/handle/10062/43169/laur\\_%20kristjan\\_%20salvan\\_keemia\\_%20bak14.pdf](http://dspace.ut.ee/bitstream/handle/10062/43169/laur_%20kristjan_%20salvan_keemia_%20bak14.pdf) (accessed May 18, 2017).

[18] M. Holler, M. Guizar-Sicairos, E.H.R. Tsai, R. Dinapoli, E. Müller, O. Bunk, J. Raabe, G. Aeppli, High-resolution non-destructive three-dimensional imaging of integrated circuits, Nature. 543 (2017) 402–406. doi:10.1038/nature21698.

[19] H. Iwai, N. Shikazono, T. Matsui, H. Teshima, M. Kishimoto, R. Kishida, D. Hayashi, K. Matsuzaki, D. Kanno, M. Saito, H. Muroyama, K. Eguchi, N. Kasagi, H. Yoshida, Quantification of SOFC anode microstructure based on dual beam FIB-SEM technique, J. Power Sources. 195 (2010) 955–961. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.09.005.

- [20] M.A. Groeber, B.K. Haley, M.D. Uchic, D.M. Dimiduk, S. Ghosh, 3D reconstruction and characterization of polycrystalline microstructures using a FIB–SEM system, *Mater. Charact.* 57 (2006) 259–273. doi:10.1016/j.matchar.2006.01.019.
- [21] N. Shikazono, D. Kanno, K. Matsuzaki, H. Teshima, S. Sumino, N. Kasagi, Numerical Assessment of SOFC Anode Polarization Based on Three-Dimensional Model Microstructure Reconstructed from FIB-SEM Images, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) B665–B672. doi:10.1149/1.3330568.
- [22] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nat. Methods.* 9 (2012) 671–675. doi:10.1038/nmeth.2089.
- [23] C. Lore, Amira for Life Sciences, (2017). <https://www.fei.com/software/amira-3d-for-life-sciences/> (accessed May 19, 2017).
- [24] A. Yamazaki, Y. Morita, Y. Kim, M. Owari, Cross-Section Analysis of a Laminated Film by Dual FIB ToF-SIMS, *E-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* 9 (2011) 426–429. doi:10.1380/ejssnt.2011.426.
- [25] Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS), *Techniques.* (n.d.). [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/ToF-SIMS.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/ToF-SIMS.html) (accessed May 19, 2017).
- [26] H.-T. Lim, S.C. Hwang, Y.M. Park, I.S. Lee, Performance and long term stability of large area anode supported solid oxide fuel cells (SOFCs), *Solid State Ion.* 225 (2012) 124–130. doi:10.1016/j.ssi.2012.03.023.
- [27] X. Deng, A. Petric, Geometrical modeling of the triple-phase-boundary in solid oxide fuel cells, *J. Power Sources.* 140 (2005) 297–303. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.08.046.
- [28] P. Möller, R. Kanarbik, I. Kivi, G. Nurk, E. Lust, Influence of Microstructure on the Electrochemical Behavior of LSC Cathodes for Intermediate Temperature SOFC, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) F1245–F1253. doi:10.1149/2.037311jes.
- [29] E. Lust, G. Nurk, I. Kivi, R. Kungas, P. Möller, H. Kurig, S. Kallip, Influence of Cathode Porosity on the Characteristics of Medium-Temperature SOFC Single Cells, *ECS Trans.* 12 (2008) 293–302. doi:10.1149/1.2921555.
- [30] M. Irshad, K. Siraj, R. Raza, A. Ali, P. Tiwari, B. Zhu, A. Rafique, A. Ali, M. Kaleem Ullah, A. Usman, A Brief Description of High Temperature Solid Oxide Fuel Cell's Operation,



Materials, Design, Fabrication Technologies and Performance, Appl. Sci. 6 (2016) 75. doi:10.3390/app6030075.

[31] M. Weimar, L. Chick, D. Gotthold, G. Whyatt, Cost study for manufacturing of solid oxide fuel cell power systems, Pac. Northwest Natl. Lab. (2013). [http://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical\\_reports/pnnl-22732.pdf](http://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/pnnl-22732.pdf) (accessed May 20, 2017).

[32] G. Nurk, M. Vestli, P. Möller, R. Jaaniso, M. Kodu, H. Ma ndar, T. Romann, R. Kanarbik, E. Lust, Mobility of Sr in Gadolinia Doped Ceria Barrier Layers Prepared Using Spray Pyrolysis, Pulsed Laser Deposition and Magnetron Sputtering Methods, J. Electrochem. Soc. 163 (2015) F88–F96. doi:10.1149/2.0531602jes.

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, \_\_\_\_\_ Rait Kanarbik \_\_\_\_\_,  
(*autori nimi*)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose  
Tahkeoksiidse kütuseelemendi poorse  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  katoodi valmistamine erineva  
puhtusastmega lähtematerjalist ning sellel baseeruva täiselemendi iseloomustamine

\_\_\_\_\_,  
(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendaja on \_\_Prof. Enn Lust\_\_\_\_\_,  
(*juhendaja nimi*)

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas  
digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja  
lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas  
digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega  
isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **22.05.2017**